ıANDBUCH DER ERIMENTALPHYSIK

UNTER MITWIRKUNG VON

ENHEISTER•Potsdam, E. v. ANGERER•Jena, E. BACK•Tübingen, G. BAKKER•
ʒ, A. BECKER•Heidelberg, H. BENNDORF•Graz, K. F. BÖTTLINGER•Neu•
g, P. W. BRIDGMAN•Cambridge (Mass.), P. CERMAK•Gießen, C. CRANZ•
A. DEFANT•Berlin, EMDEN•München, A. EUCKEN•Breslau, L. FÖPPL•
, W. GAEDE•Karlsruhe, R. GANS•Königsberg, W. GERLACH•Tübingen,
RENS•Essen, F. HARMS•Würzburg, P. HARTECK•Breslau, K. HERZ•
altimore, G. HOFFMANN•Halle, L. HOLBORN•Charlottenburg, L. HOPF•
G. JAFFÉ•Gießen, G. JOOS•Jena, F. KIRCHNER•München, A. KÖNIG•
. KNOBLAUCH•München, F. KOHLRAUSCH•Graz, F. KOSSMAT•Leipzig,
ER•Greifswald, R. LADENBURG•Berlin, M. v. LAUE•Berlin, P. LENARD•
rg, H. LENZ•München, A. LINDH•Lund, A. LOSCHGE•München, W. MEI•
S•Göttingen, G. MIE•Freiburg i. Br., G. MIERDEL•Greifswald, C. MÜLLER•
nburg, P. NIGGLI•Zürich, E. H. OTT•München, J. OTTO•Berlin•Charlottenburg,
IDTL•Göttingen, H. ROTHE•Berlin, G. SACHS•Berlin, L. SCHILLER•Leipzig,
SCHMIDT•Heidelberg, W. SCHOTTKY•Berlin•Siemensstadt, H. SCHULZ•
chterfelde, W. SCHUMANN•München, E. SCHWEIDLER•Wien, R. SEE•
Greifsweld, H. SIMON•Berlin, J. STARK•München, R. TOMASCHEK•
, S. VALENTINER•Clausthal, L. VEGARD•Oslo, E. WARBURG•Char•
g, v. WARTENBERG•Danzig, E. WIECHERT•Göttingen, W. WIEN•München.

HERAUSGEGEBEN VON

ᵛ. WIEN † UND F. HARMS
MÜNCHEN WÜRZBURG

UNTER MITARBEIT VON

H. LENZ
MÜNCHEN

BAND 13
1. TEIL

1929
ıEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
LEIPZIG

IE IONENLEITUNG IN GASE

VON

DR. E. SCHWEIDLER
O. Ö. PROF. A. D. UNIV. WIEN

MIT 21 ABBILDUNGEN

DIE ELEKTRISCHEN EIGENSCHAFTEN DER FLAMME

VON

DR. A. BECKER
A. O. PROF. A. D. UNIV. HEIDELBERG

MIT 55 ABBILDUNGEN

INDIAN INSTIT... 24

1929
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
LEIPZIG

Inhaltsverzeichnis.

Teil I. Die Ionenleitung in Gasen.
Von Egon Schweidler.

Viertes Kapitel. Ionenzahl.

Sechstes Kapitel. Die elektrischen Ströme in ionisierten Gasen.

ERSTER TEIL

Die Ionenleitung in Gasen

VON

EGON SCHWEIDLER, Wien

Erstes Kapitel.

Einleitung.

§ 1. Historische Entwicklung der Ionentheorie.

Seit dem Beginne elektrostatischer Untersuchungen galten die Gase sozusagen als der Typus vollkommener Isolatoren und in elementaren Lehrbüchern findet sich eine derartige Auffassung auch noch heute, obwohl z. B. bei den besten festen Isolatoren (Quarzglas, Bernstein u. dgl.) das spezifische elektrische Leitvermögen etwa von der Größenordnung $10^{-18}\ \Omega^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}$ ist, während es bei gewöhnlicher Luft der freien Atmosphäre rund $3 \cdot 10^{-16}\ \Omega^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}$, also das 300fache beträgt.

Gleichwohl war es schon lange bekannt, daß auch unter normalen Verhältnissen ein Elektrizitätsübergang durch Gase stattfindet, eine Erscheinung, die von Coulomb[1]) zuerst quantitativ untersucht wurde. Neben dieser geringen Leitung in natürlichen Gasen kannte man auch die beträchtlich erhöhte Leitung in Flammen und Flammengasen sowie die bei leuchtenden Entladungen ein Gas durchsetzenden relativ sehr starken Ströme.

Schon Coulomb gelangte zum Ergebnis, daß das Leitvermögen der Luft nicht konstant sei, was später von Linss[2]) als Problem der luftelektrischen Forschung aufgefaßt und genauer untersucht wurde. Matteucci[3]) stellte durch sorgfältige Messungen eine Reihe von Tatsachen fest, die uns heute geläufig sind (z. B. Unabhängigkeit der Stromstärke von der Spannung bei hohen Werten derselben), damals aber paradox erschienen und daher auch wenig Beachtung fanden.

Die Unanwendbarkeit des Ohmschen Gesetzes auf Gase führte zu der Annahme, daß die Leitung in Gasen auf die Konvektion elektrischer Ladungen durch materielle Träger zurückzuführen sei, wobei speziell

---

1) C. A. Coulomb, Mem. de l'Acad., Paris 1785, 612.

2) W. Linss, Meteorol. ZS. 4, 345. 1887; Elektrotechn. ZS. 11, 506. 1890.

3) C. Matteucci, C. R. 25, 344. 1847; Ann. chim. phys. (3) 27, 133. 1849; 28, 385. 1850.

dem Wasserdampf und dem Staub eine besondere Bedeutung zugeschrieben wurde. Insbesondere die Behauptung, daß „feuchte Luft ein besserer Leiter“ sei, erhielt sich mit großer Hartnäckigkeit sehr lange, auch nachdem sie schon durch die Untersuchungen WARBURGS[1]) experimentell widerlegt war.

Für die Bedeutung des Staubes als Elektrizitätsträger suchte besonders NAHRWOLD[2]) experimentelle Belege beizubringen, während NARR[3]) dieser Erklärungsmöglichkeit skeptischer gegenüberstand.

Von der an und für sich denkbaren Auffassung, daß die Molekeln eines Gases sich wie leitende Kugeln verhalten und bei Zusammenstößen mit der Wand und untereinander elektrische Ladungen aufnehmen und weiter übertragen, zeigte BOLTZMANN[4]), daß sie absolut unannehmbar sei: die aus Zahl, Größe, Geschwindigkeit und mittlerer Weglänge der Molekeln berechneten Werte der Leitfähigkeit übertreffen die beobachteten um viele Größenordnungen.

Auf zahlreiche Analogien der Leitung in Gasen zur elektrolytischen Leitung in Flüssigkeiten wies zuerst GIESE[5]) hin, der speziell Flammengase untersuchte und dabei die Vorstellung von der Dissoziation der Gasmolekeln in entgegengesetzt geladene Bestandteile einführte. Weitere Vorläufer der modernen Ionentheorie der Gase waren SCHUSTER[6]), ARRHENIUS[7]), sowie ELSTER und GEITEL[8]). Eine präzise Formulierung erfolgte dann durch J. J. THOMSON[9]) im Anschluß an seine gemeinsam mit RUTHERFORD angestellten Untersuchungen über die Leitung in Gasen, die von Röntgenstrahlen durchsetzt werden.

Dieser Ionenhypothese schienen zunächst gewisse Bedenken entgegenzustehen infolge des Umstandes, daß man die Analogie zwischen Gasionen und elektrolytischen Ionen allzu groß auffaßte. Auf diese Weise war es natürlich nicht zu verstehen, wie auch einatomige Gase Leitung infolge Ionisation zeigen könnten; ebenso unverständlich war es, warum bei zweiatomigen Gasen, z. B. Wasserstoff oder Chlor die Ionengattungen H^+ und H^-, Cl^+ und Cl^- sollten auftreten können,

[1]) E. WARBURG, Pogg. Ann. 145, 578. 1872.

[2]) R. NAHRWOLD, Wied. Ann. 5, 460. 1878; 31, 448. 1887.

[3]) F. NARR, Wied. Ann. 5, 145. 1878; 33, 295. 1888; 44, 133. 1891.

[4]) L. BOLTZMANN, Vorlesungen über Gastheorie, I. Band, S. 79 und 84. 1896.

[5]) W. GIESE, Wied. Ann. 17, 1, 236, 519. 1882.

[6]) A. SCHUSTER, Proc. Roy. Soc. (A) 37, 317. 1884; 47, 526. 1890.

[7]) S. ARRHENIUS, Wied. Ann. 32, 565. 1887; 33, 638. 1888.

[8]) J. ELSTER und H. GEITEL, Wied. Ann. 37, 315. 1889.

[9]) J. J. THOMSON und E. RUTHERFORD, Phil. Mag. (5) 42, 392. 1896; J. J. THOMSON, Discharge of electricity through gases, Westminster 1898 (deutsche Übersetzung von P. EWERS, Leipzig 1900).

während der Elektrolyt HCl doch niemals negative H-Ionen oder positive Chlor-Ionen liefert.

Die Aufklärung dieser scheinbaren Widersprüche erfolgte durch die Anwendung des „Elektronen“begriffes: die ursprüngliche „Dissoziation“ besteht in der Abspaltung eines Elektrons aus der neutralen Gasmolekel; die Gasionen sind dann materielle Gebilde, die aus den primären Produkten des Dissoziationsprozesses durch sekundäre Vorgänge entstehen.

§ 2. Grundzüge der Ionentheorie der Gase.

Die im vorigen Abschnitte kurz skizzierte Entwicklung der Theorie der Gasionen erfuhr eine rasche Förderung und Ausbildung. Zusammenfassende Darstellungen finden sich in den unten zitierten Werken[1]).

Die Grundannahme dieser Theorie ist es, daß durch bestimmte Prozesse aus elektrisch neutralen Gasmolekeln (bzw. Atomen bei einatomigen Gasen) entgegengesetzt geladene Teilchen erzeugt werden, die Ionen genannt werden; den Vorgang selbst bezeichnet man als „Ionisierung“, die quantitativ charakterisiert wird durch die „Ionisierungsstärke“, d. i. die Zahl der in der Volum- und Zeiteinheit erzeugten Ionenpaare; es ist üblich geworden, die Einheit dieser Größe, eine Ionisierungsstärke, die 1 Ionenpaar in 1 sec in 1 cm^3 erzeugt, mit 1 I zu bezeichnen.

Wie schon erwähnt, wird der primäre Vorgang bei der Ionisierung als Abspaltung eines Elektrons von der Gasmolekel aufgefaßt, so daß zunächst ein negatives Elektronion und ein positives Molekülion entsteht. Diese ursprünglich vorhandenen Ionen werden aber im allgemeinen durch sekundäre Prozesse eine Änderung ihrer Beschaffenheit erleiden, indem sie sich an ein oder mehrere Molekeln des Gases (evtl. eines dem Gase beigemengten Stoffes, z. B. Wasserdampf) oder an gröbere im Gas suspendierte Teilchen anlagern. Es

---

[1]) J. J. Thomson, Discharge of electricity trough gases, Westminster 1898 (deutsch von P. Ewers, Leipzig 1900); derselbe, Conduction of electricity through gases, Cambridge 1903; 2. edit. 1906. J. Stark, Die Elektrizität in Gasen, Leipzig 1902. J. S. Townsend, Electricity in gases, Oxford 1915 (deutsch in Marx, Handbuch der Radiologie, Bd. I, 1920). R. Seeliger, Die Ionisation der Gase, in Graetz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, Bd. III, 351—440, 1920. H. Greinacher, Ionen und Elektronen, Abhandl. u. Vorträge aus dem Gebiete der Math., Naturwiss. u. Technik, Heft 9, Leipzig-Berlin 1924. K. Przibram, Die Ionen in Gasen, in Handbuch der Physik von Geiger und Scheel, Bd. XXII, 307—385, 1926. H. Stücklen, Die unselbständige Entladung zwischen kalten Elektroden, ebendort, Bd. XIV, 1—32, 1927.

werden also in einem nach gewöhnlicher Auffassung einheitlichen Gase im allgemeinen mehrere Ionenarten (auch desselben Vorzeichens) nebeneinander bestehen können. Die Frage nach der Zahl und Beschaffenheit der so entstehenden Ionenarten ist noch kontrovers und wird an späterer Stelle ausführlicher besprochen werden. Vorläufig seien nur auf Grund der nicht strittigen Ergebnisse folgende Haupttypen von Ionen unterschieden:

Neben den erwähnten primär erzeugten negativen Elektronionen und positiven Molekülionen die sogenannten normalen Ionen (auch „Molionen" genannt), die aus ihnen entstehen und speziell in Gasen größerer Dichte und nicht sehr hoher Temperatur in der Regel praktisch allein überbleiben; ob diese normalen Ionen aus Molekülkomplexen bestehen oder monomolekular sind (in welchem Falle die positiven normalen Ionen mit den primären positiven Molekülionen identisch wären), bleibe einstweilen unerörtert, ebenso die Frage, ob alle normalen Ionen bloß ein Elementarquantum der elektrischen Ladung tragen oder ob auch doppelt und mehrfach geladene vorkommen. Als vierter Haupttypus schließen sich daran die langsamen Ionen (bisweilen auch „schwere" Ionen oder „Langevinionen" genannt, vgl. S. 72), die durch Anlagerung normaler Ionen an größere Partikeln entstehen; auch hier sei die Frage zunächst unentschieden gelassen, ob die sicher nicht homogenen langsamen Ionen in einzelne Gruppen unterteilt werden können oder in ihren physikalischen Eigenschaften ein gewisses Intervall kontinuierlich abgestuft erfüllen.

Neben den Prozessen der Erzeugung und Umwandlung in andere Typen kommt noch der Prozeß der „Wiedervereinigung" („Rekombination") zur Geltung; er besteht darin, daß je ein positives und ein negatives Ion sich zu einem elektrisch wieder neutralen Gebilde vereinigen.

Für eine bestimmte Ionenart stellt sich daher ein Gleichgewichtszustand her, bei dem Neuerzeugung und Verschwinden — sei es durch Wiedervereinigung oder durch Adsorption an festen und flüssigen Oberflächen, die das Gas begrenzen, sei es durch Umwandlung in einen anderen Ionentypus — sich kompensieren.

Es wird also der stationäre Zustand eines Gases in bezug auf seine Ionisation zu charakterisieren sein durch die Zahl der in der Volumeinheit vorhandenen Ionen für jede Ionenart. Das Zusammenwirken der ionenerzeugenden und ionenvernichtenden Vorgänge bestimmt auch den zeitlichen Verlauf des Ionisationszustandes, z. B. Anwachsen (Abnehmen) der Ionenzahl bei plötzlichem Einsetzen (Aufhören) des ionisierenden Prozesses.

Besteht in einem ionisierten Gase ein elektrisches Feld, so erfahren die (zunächst als einfach geladen angenommenen) Ionen eine Kraft, die durch das Produkt $\mathfrak{E} \cdot e$ aus Feldstärke $\mathfrak{E}$ und Elementarquantum e gegeben ist; im Grenzfalle unendlicher Verdünnung des Gases folgt eine gleichförmig beschleunigte Bewegung der Ionen, in dichteren Gasen wird bei konstanter Kraft durch die Widerstandskräfte des Mediums (gaskinetisch aufgefaßt durch die Zusammenstöße) eine im Mittel gleichförmige Bewegung der Ionen längs der Kraftlinien erzeugt, die so lange dauert, bis das Ion durch Wiedervereinigung oder durch Umwandlung in einen anderen Typus als Vertreter seiner Art verschwindet oder an die Elektroden getrieben wird.

Die mittlere Geschwindigkeit der Ionen ist der Feldstärke proportional und der Proportionalitätsfaktor (= Geschwindigkeit im Felde von der Stärke $\mathfrak{E} = 1$) wird „spezifische Geschwindigkeit" oder „Beweglichkeit" genannt; sie hängt von den Konstanten der Ionen (Ladung, Masse, Größe) und denen des Gases (chemische Natur, Dichte, Temperatur) ab.

Die Beweglichkeit zusammen mit der Zahl der in der Volumseinheit vorhandenen Ionen bestimmt die Leitfähigkeit des ionisierten Gases. Sind n_1 positive und n_2 negative Ionen eines bestimmten Typus mit den Beweglichkeiten v_1 und v_2 vorhanden, so entspricht dem Bestehen eines elektrischen Feldes $\mathfrak{E}$ eine Stromdichte $i = (n_1 v_1 + n_2 v_2) e \mathfrak{E}$; somit ist das spezifische Leitvermögen gegeben durch:

$$\Lambda = (n_1 v_1 + n_2 v_2) e.$$

Die Teilbeträge $\lambda_1 = n_1 v_1 e$ und $\lambda_2 = n_2 v_2 e$ bezeichnet man häufig als das „positiv polare", bzw. „negativ polare" Leitvermögen des Gases.

Solange die Stromdichte i klein ist und daher der stationäre Zustand, wie er sich im feldfreien Gasraum hergestellt hätte, durch das Abwandern der Ionen nicht merklich gestört wird, verhält sich ein Gas wie ein Leiter vom vorhin angegebenen Leitvermögen und gehorcht dem Ohmschen Gesetz. Ist aber der Verlust durch Abwandern von Ionen an die Elektroden nicht mehr klein gegen die Nacherzeugung, so wird die stationär vorhandene Ionenzahl mit steigender Stromstärke immer kleiner, die Stromstärke bleibt hinter der Proportionalität mit der Feldstärke (Spannung) zurück. Im Grenzfalle sehr hoher Spannung kann im Maximum dem Gesamtvolumen V nur die Zahl von je qV positiven und negativen Ionen entzogen werden, wenn q die Ionisierungsstärke bezeichnet; es ist also $S = qeV$ die obere Grenze für die Stromstärke und diese Größe wird als „Sättigungsstrom" bezeichnet.

Der Verlauf der sogenannten „Charakteristik“, d. i. der die Beziehung $J = f(E)$ darstellenden Strom-Spannungs-Kurve wird also durch eine der Fig. 1 entsprechende Kurve dargestellt. Indem man sich die Kurve in drei (unscharf abgegrenzte) Teile zerlegt denkt, in denen sie beziehungsweise: I. geradlinig ansteigt, II. nach oben konvex gekrümmt ist, III. praktisch horizontal verläuft, spricht man von den Bereichen des „Ohmschen“, des unvollständig gesättigten und des Sättigungsstromes. Aus der Beziehung $S = qeV$ folgt, daß bei hinreichend hoher Spannung der Strom proportional dem Volumen ist, der Widerstand eines Gasprismas in diesem Falle also der Länge desselben umgekehrt proportional ist, nicht direkt proportional (wie beim Ohmschen Gesetz).

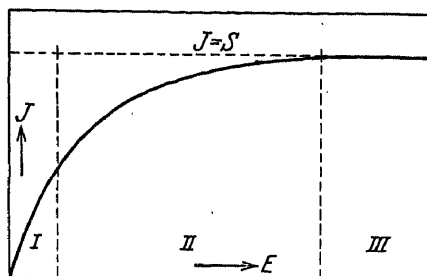



Fig. 1. Stromspannungskurve.

Mit der Wanderung der Ionen im elektrischen Feld ist im allgemeinen eine an verschiedenen Stellen verschiedene Änderung der Ionenzahl verbunden; es treten durch Überwiegen der einen oder der anderen Ionengattung positive oder negative Raumladungen auf, die ihrerseits das ursprüngliche elektrische Feld verändern, und zwar ist im allgemeinen an den Elektroden jeweils die Zahl der entgegengesetzt geladenen Ionen (also an der Anode die der negativen, an der Kathode die der positiven Ionen) überwiegend.

Wird in ein Gebiet, wo $n_1 \lessgtr n_2$ ist, ein geladener isolierter Körper gebracht, so ist dann der Ionenstrom zum Körper hin abhängig vom Vorzeichen seiner Ladung, z. B. beim Überwiegen der positiven Ionen ($n_1 > n_2$) größer, wenn die Ladung des Körpers negativ ist, als wenn sie positiv ist; es treten also polare Unterschiede der Leitung auf. Im Grenzfalle, wo nur Ionen eines Vorzeichens vorhanden sind, entsteht dann „unipolare Leitung“.

Die früher dargestellte Stromspannungskurve in einem ionisierten Gase erfährt eine Änderung, falls bei wachsender Feldstärke die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen so groß wird, daß sie beim Zusammenstoß mit neutralen Gasmolekeln selbst ionisierend wirken („Stoßionisierung“). Das Einsetzen der Stoßionisierung zeigt sich im Kurvenverlauf als Biegung nach oben (vgl. Fig. 2) und kann je nach den Neben-

bedingungen mehr oder minder scharf und entweder vor (I) oder nach (II) praktischem Erreichen des Sättigungsstromes erfolgen.

Nach einer von STARK[1]) eingeführten Terminologie spricht man von „Elektrisierung" eines Gases, wenn geladene Teilchen, die sich als solche von Gasionen nicht zu unterscheiden brauchen, von außen (aus einer Grenzfläche des Gases gegen einen festen oder flüssigen Körper) zugeführt werden. Die Gesamtladung des Gasraumes ist dann nicht gleich Null, im Gegensatz zu einem ionisierten Gase, wo dies der Fall ist, sofern man von der Wirkung der Ionenadsorption an den Wänden absieht. Da aber eine sogenannte „Oberflächenionisierung", d. h. eine auf eine dünne Grenzschicht des Gases gegen eine Elektrode beschränkte Ionisierung, einer „Elektrisierung" vollkommen äquivalent ist, wird gewöhnlich keine strenge Unterscheidung gemacht.

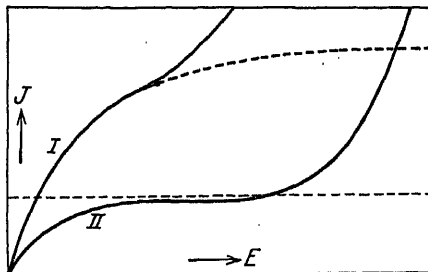



Fig. 2. Stromspannungskurve bei Stoßionisierung.

§ 3. Abgrenzung und Disposition der Darstellung.

Die Darstellung im vorliegenden Beitrag beschränkt sich auf die Ionenleitung in dichten Gasen normaler Temperatur bei Feldstärken, die noch unterhalb der Grenze für Stoßionisierung liegen. Nicht behandelt sind: die Erscheinungen in Gasen bei so geringem Druck, daß der Begriff der „Beweglichkeit" (siehe S. 7) nicht angewendet werden kann; die Erscheinungen in Gasen, die durch hohe Temperatur oder Nachbarschaft heißer Körper ionisiert oder elektrisiert sind (siehe hierüber die Beiträge „Flammenleitung" und „Glühelektronen" in diesem Bande); ferner die lichtelektrischen Erscheinungen (siehe den Beitrag „Lichtelektrische Wirkung" im Band XXIII) und die Erscheinungen, welche bei Stoßionisierung auftreten (siehe „Selbständige Entladung" in diesem Bande). Auch manche für die Luftelektrizität wichtigen Einzelheiten sind hier kürzer behandelt, da sie ja in dem Beitrag „Luftelektrizität" im Band XXV ausführlicher besprochen werden.

---

[1]) J. STARK, Die Elektrizität in Gasen, S. 99ff., 1902.

Der so eingeschränkte Stoff wird in folgender Reihenfolge behandelt:

Prozesse der Ionenerzeugung (Kapitel II);

Prozesse der Ionenvernichtung (durch Wiedervereinigung und Adsorption) (Kapitel III);

Der Ionisationszustand (Zahl der Ionen) infolge des Zusammenwirkens der Ionenerzeugung und der Ionenvernichtung (Kapitel IV);

Die Beweglichkeit der Ionen (Kapitel V);

Die Gesetze der Stromleitung in ionisierten Gasen (Kapitel VI);

Die Ladung, Masse, Größe und Natur der Ionen (Kapitel VII).

ZWEITES KAPITEL.

Die Ionenerzeugung.

§ 1. Der Energieaufwand zur Ionenerzeugung.

Der primäre Prozeß der Ionisierung eines Gases besteht in der Abspaltung eines Elektrons von der Gasmolekel. Da hierbei eine bestimmte Ablösungsarbeit A geleistet werden muß[1–4]), ist es für das Eintreten der Ionisierung eine notwendige Bedingung, daß durch den ionisierenden Prozeß ein Energiebetrag dieser Größe einer einzelnen Molekel zugeführt werde. Gewöhnlich drückt man die Energiegröße A in der Form eines Produktes $A = P \cdot e$ aus, worin e das elektrische Elementarquantum und daher P eine Größe von der Dimension einer Spannung ist, nämlich diejenige Spannung, welche ein ursprünglich ruhendes Elektron in einem beschleunigenden Felde durchlaufen müßte, um eine kinetische Energie vom Betrage A zu erhalten. Die Größe P wird als „Ionisierungsspannung" bezeichnet und gewöhnlich in Volt angegeben, also zahlenmäßig gefunden zu

$$P = 300 \frac{A}{4{,}774 \cdot 10^{-10}}$$

Der Wert von A bzw. P ist eine von der Konstitution der Molekel abhängige Materialkonstante des betreffenden Gases. Der Begriff der Ionisierungsspannung steht in engstem Zusammenhang mit dem der

[1]) P. LENARD, Ann. d. Phys. (4) 8, 149. 1903.

[2]) J. FRANCK und G. HERTZ, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 34, 929. 1913; Phys. ZS. 14, 1115. 1913.

[3]) R. T. BEATTY, Phil. Mag. (6) 26, 183. 1913; Phys. ZS. 14, 622. 1913.

[4]) J. S. TOWNSEND, Phil. Mag. (6) 27, 269. 1914.

„Anregungsspannung", die in ähnlicher Weise den Energiebetrag definiert, welcher im Sinne der Quantentheorie erforderlich ist, um ein Elektron aus einer Bahn bestimmten Energieniveaus auf eines der höheren Energieniveaus zu heben. Von diesem Standpunkte aus ist die Ionisierungsspannung der spezielle Wert in der Reihe der Anregungsspannungen, welcher dem Transport eines Elektrons aus der äußersten stabilen Bahn im unangeregten Atom auf die Bahn im Unendlichen entspricht.

Über die experimentellen Methoden zur Bestimmung dieser Werte sei daher auf den Beitrag „Lichtanregung" im Band XXI verwiesen und hier nur einige Zahlenwerte angegeben:

H_2	: P = 16,2 Volt		Ar	: P = 15,0 Volt
He	: 25,0 „		CH_4	: 9,5 „
N_2	: 16,0 „		C_2H_2	: 9,9 „
O_2	: 15,0 „		C_2H_4	: 9,9 „
Luft	: 15,8 „		C_2H_6	: 10,0 „
Ne	: 21,0 „		C_6H_6	: 9,6 „

Für Überschlagsrechnungen sei daher im folgenden der runde, in der Größenordnung entsprechende Wert $P = 10$ Volt ($A = 1{,}6 \cdot 10^{-11}$ Erg, $e = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ stat. Einh.) gewählt.

§ 2. Die Ionisatoren.

a) Übersicht.

Die Prozesse, welche eine Ionisierung (oder Elektrisierung) eines Gases hervorrufen, pflegt man gewöhnlich kurz als „Ionisatoren" zu bezeichnen.

Als solche Ionisatoren kommen in Betracht:

1. Elektromagnetische Strahlungen (kurzwelliges ultraviolettes Licht, Röntgen-, Gamma- und Ultragammastrahlen);
2. Korpuskularstrahlen (Kathoden- und Betastrahlen, Kanal-, Alpha- und H-Strahlen sowie die Rückstoßatome beim radioaktiven Zerfall.
3. Ionen, die durch starke elektrische Felder eine zur „Stoßionisierung" (vgl. S. 8) hinreichende Endgeschwindigkeit erlangt haben.
4. Thermische Vorgänge in heißen Gasen (Flammen).
5. Ein bisweilen hypothetisch angenommener Prozeß unbekannter (thermischer?) Natur, der zu einer „spontanen Ionisierung" führen soll.

Hierzu kommen noch als Prozesse, welche das Gas „elektrisieren" (vgl. S. 9), d. h. geladene Träger in das Gas schaffen und daher einen der Ionisation ähnlichen Zustand schaffen:

Chemische Reaktionen bei gewöhnlicher Temperatur; Änderungen von Flüssigkeitsoberflächen (Zerspritzen von Tropfen, Durchperlen von Gasblasen durch Flüssigkeiten); lichtelektrischer Effekt an flüssigen und festen Oberflächen und die glühelektrischen Vorgänge.

Die Behandlung des Mechanismus, durch den bei den genannten Ionisatoren die Ionisierung erfolgt, liegt außerhalb des Rahmens dieses Beitrages und ist in den entsprechenden Spezialbeiträgen zu finden; hier soll nur kurz besprochen werden, welche Bedingungen auf Grund der energetischen Verhältnisse (vgl. § 1) erfüllt sein müssen, damit ein Prozeß solcher Art überhaupt als Ionisator wirksam wird, und welche Ionisierungsstärke man bei gegebener Energie des Ionisators erwarten kann.

b) Elektromagnetische Strahlung als Ionisator.

Zunächst ist Vorbedingung für ionisierende Wirksamkeit einer Strahlung, daß sie in dem betreffenden Gase überhaupt absorbiert wird, da ja die Ablösungsarbeit A aus der absorbierten Energie der Strahlung gedeckt werden muß.

Aus der modernen Auffassung, daß die Elementarprozesse der Strahlung in der Emission bestimmter, durch das Produkt $h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ gegebener Energiequanten bestehen und daß die Ionisierung einer Gasmolekel durch die Aufnahme eines einzelnen „Lichtquants" erfolgen soll (sofern man von der Ionisierung bereits vorher „angeregter" Molekeln absieht), folgt weiterhin, daß die Bedingung

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} \geqq A \text{ oder } \lambda \leqq \frac{hc}{A}$$

erfüllt sein muß. Rechnet man mit dem früher angesetzten runden Werte der Ionisierungsspannung $P = 10$ Volt ($A = 1{,}6 \cdot 10^{-11}$ Erg), von dem aus natürlich leicht auf den genaueren Wert eines gegebenen Gases umgerechnet werden kann, so ergibt sich zunächst:

$$\lambda_{max} = 1233 \text{ Å. E.} = 1{,}233 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$$

als langwellige Grenze des unmittelbar ionisierend wirksamen Teiles des Spektrums. Wie schon erwähnt, fallen das kurzwellige Ultraviolett,

die Röntgenstrahlen, γ-Strahlen und die sogenannten Ultra-γ-Strahlen (der durchdringenden Höhenstrahlung) in diesen Bereich.

Die Zahl der aus einem Strahlenbündel absorbierten Quanten, die der obigen Bedingung genügen, geben daher zunächst die unmittelbare oder primäre Ionisierungstärke der Strahlung. Hierzu kommen aber noch sekundäre Ionisierungswirkungen der von der primären Strahlung erzeugten Sekundärstrahlen korpuskularer Natur. Ist $h\nu > A$, so können die folgenden beiden Vorgänge stattfinden:

1. Das Lichtquant wird absorbiert und gibt den ganzen Überschuß seiner Energie über die Ablösearbeit in Form kinetischer Energie an ein getroffenes Elektron ab („Photoelektron"), das dann in der unter c) behandelten Weise weiterhin wirksam ist; 2. das Lichtquant erfährt beim „Zusammenstoß" mit einem gebundenen Elektron eine Ablenkung und überträgt auf dieses einen Teil seiner Energie nach den Gesetzen des Comptoneffektes. Die so entstandenen „Comptonelektronen" stellen ebenfalls eine ionisierend wirksame Sekundärstrahlung dar, soweit ihre kinetische Energie hinreichend groß ist. Da aber die kinetische Energie sowohl der Photo- wie der Comptonelektronen nicht vollständig auf Ionisierungsarbeit aufgebraucht wird, ist im ganzen die absorbierte Energie der Strahlung größer als die auf Ionisierung aufgewendete. Berechnet man daher aus der experimentell ermittelten Zahl der erzeugten Ionen und der absorbierten Strahlung den Energiebetrag, der im Durchschnitt für ein Ionenpaar aufgewendet werden mußte, so findet man natürlich einen Wert, der höher liegt als die unmittelbar bestimmte Ablösungsarbeit A.

So ergaben z. B. die Messungen der ionisierenden Wirkung der γ-Strahlen von Ra C, daß 1 γ-Strahl (Atomzerfall) im ganzen $k_\gamma = 2{,}96 \cdot 10^4$ Ionenpaare erzeugt. Setzt man (mit einiger Unsicherheit) als „effektive Wellenlänge" der tatsächlich inhomogenen Ra C-γ-Strahlung den Wert $\lambda = 20 \cdot 10^{-3}$ Å. E. ein so berechnet sich der zugehörige Mittelwert des Energiequants zu: $E_\gamma = \frac{h\,c}{\lambda} = 9{,}8 \cdot 10^{-7}$ Erg und der Quotient $\frac{E_\gamma}{k_\gamma} = 3{,}3 \cdot 10^{-11}\ \frac{\text{Erg}}{\text{I. P.}}$ statt der für Luft berechneten Ablösungsarbeit $A = \frac{16}{10} \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-11} = 2{,}6 \cdot 10^{-11}$ Erg.

Die Frage, ob der Nutzeffekt bzw. sein Reziprokes, der pro Ionenpaar aufgewendete Energiebetrag $\frac{E}{k}$ von der Wellenlänge abhänge,

hat bisher keine einheitliche Beantwortung erfahren. HOLTHUSEN[1]) folgerte theoretisch, daß mit wachsender Wellenlänge $\frac{E}{k}$ zunehme, also daß kurzwellige Strahlen Ionisatoren mit größerem Nutzeffekt seien. BOOS, GREBE und KRIEGESMANN[2]) fanden bei Röntgenstrahlen experimentell das entgegengesetzte Resultat, daß $\frac{E}{k} = \text{Konst.}\, e^{-c\lambda}$ sei, also mit wachsender Wellenlänge abnehme, wobei für die Konstante c (von der Dimension einer reziproken Länge) der numerische Wert zu 5,2 Å. E.$^{-1}$ bestimmt wurde. KULENKAMPFF[3]) erhält dagegen praktische Unabhängigkeit von der Wellenlänge und zwar den Wert:

$$\frac{E}{k} = \frac{5{,}6 \cdot 10^{-11}\ \text{Erg}}{\text{Ionenpaar}}.$$

Wirkung langwelliger Strahlung. Analog wie bei physiologischen Wirkungen der Strahlung bisweilen eine Art Antagonismus zwischen langen und kurzen Wellen beobachtet wird, glaubte man seinerzeit, daß im Gegensatz zu den ionisierend wirksamen kurzwelligen Strahlen die langwelligen eine die Ionisierung aufhebende (die Wiedervereinigung beschleunigende?) Wirkung besäßen; speziell den roten und ultraroten Strahlen schrieb man diese Eigenschaft zu. Eine experimentelle Untersuchung von BERGWITZ[4]) hat jedoch die Haltlosigkeit dieser — theoretisch von vornherein wenig wahrscheinlichen — Annahme dargetan.

c) Korpuskularstrahlen als Ionisatoren.

Aus der Bedingung $E = \frac{m v^2}{2} \geqq A$ berechnet sich die zur Ionisierung notwendige Minimalgeschwindigkeit (wieder unter Voraussetzung einer Ionisierungsspannung P = 10 Volt) zunächst zu:

$$\begin{aligned} v &\geqq 1{,}877 \cdot 10^8 \text{ cm/sec für Elektronen,} \\ &\geqq 4{,}4 \cdot 10^6 \quad ,, \quad ,, \text{ Protonen,} \\ &\geqq 2{,}2 \cdot 10^6 \quad ,, \quad ,, \ \alpha\text{-Teilchen} \end{aligned}$$

und analog für andere Korpuskel bekannter Masse aus der Proportio-

---

[1]) H. HOLTHUSEN, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **26**, 211. 1919.

[2]) B. BOOS, ZS. f. Phys. **10**, 1. 1922; L. GREBE, ebendort **24**, 264. 1924; L. GREBE u. L. KRIEGESMANN, ebendort **28**, 91. 1924; L. KRIEGESMANN, ebendort **32**, 542. 1925.

[3]) H. KULENKAMPFF, Ann. d. Phys. (4) **79**, 97. 1926.

[4]) K. BERGWITZ, Phys. ZS. **13**, 513. 1912.

nalität mit $\frac{1}{\sqrt{m}}$. Während nun der so berechnete Wert für Elektronen stimmt und die Grundlage der experimentellen Ermittlung von P bildet, findet man für Teilchen größerer Masse wesentlich höhere Werte der Minimalgeschwindigkeit. Der Grund liegt darin, daß ein Teilchen größerer Masse beim Zusammenstoß mit einem ruhenden Elektron auf dieses nur einen Teil seiner kinetischen Energie übertragen kann und zwar im günstigsten Falle des zentralen elastischen Stoßes den Bruchteil $\frac{4\mu}{(\mu+1)^2}$ seiner kinetischen Energie, wobei μ die in Einheiten der Elektronenmasse ausgedrückte Teilchenmasse ist. Bei $\mu \gg 1$ wird dieser Bruchteil gleich $\frac{4}{\mu}$ und daraus berechnet sich die kritische Minimalgeschwindigkeit für (relativ zum Elektron) schwere Teilchen zu $\frac{1}{2} \cdot 1{,}877 \cdot 10^8 = 0{,}94 \cdot 10^8$ cm/sec.

Auch bei Korpuskularstrahlen wird analog wie bei Wellenstrahlung nicht der ganze beim Durchgang durch das Gas eingetretene Energieverlust in Ionisierungsarbeit umgewandelt; daher wird wieder die Gesamtzahl k der von einem Teilchen erzeugten Ionenpaare kleiner sein, als der aus der Gleichung $kA = E$ berechnete Wert.

Bei Kathoden- und β-Strahlen ergibt sich aus den von LENARD[1]) zusammengestellten Werten, daß die Zahl k rascher wächst als die Energie des Teilchens, somit der Quotient $\frac{E}{k}$ mit wachsender Geschwindigkeit abnimmt und zwar von etwa $200 \cdot 10^{-11} \frac{\text{Erg}}{\text{Ionenpaar}}$ bei der Geschwindigkeit $\beta = \frac{v}{c} = 0{,}1$ bis zu etwa $18 \cdot 10^{-11} \frac{\text{Erg}}{\text{I. P.}}$ bei $\beta = 0{,}99$.

Es besteht hier ein — meines Wissens bisher nicht bemerkter — auffallender Widerspruch zu dem S. 13 erwähnten Resultat über die Ionisierung durch γ-Strahlen. Da bei diesen fast die gesamte Ionisierung nicht primär, sondern durch die von ihnen erzeugten sekundären β-Strahlen (Photo- und Comptonelektronen) erfolgt, wäre für $\frac{E}{k}$ ein Wert zu erwarten, der den obengenannten für schnelle β-Strahlen gültigen $\left(18 \cdot 10^{-11} \frac{\text{Erg.}}{\text{I. P.}}\right)$ nicht unterschreitet; der derzeit angegebene Wert für die γ-Strahlen des RaC beträgt aber nur $3{,}3 \cdot 10^{-11}$.

[1]) P. LENARD, Quantitatives über Kathodenstrahlen, Heidelberg 1918; siehe auch Beitrag „Kathodenstrahlen" in Band XIV.

Zur Erklärung mancher Erscheinungen (vgl. den Beitrag „Luftelektrizität") ist — durchaus hypothetisch — die Existenz „extremer" β-Strahlen angenommen worden, deren Geschwindigkeit bis ganz nahe an die Lichtgeschwindigkeit heranreicht, die aber keine merkliche ionisierende Wirkung haben sollen. Rein theoretisch hat SWANN[1]) gezeigt, daß tatsächlich bei sehr schnellen Strahlen zwar die auf ruhende Elektronen übertragene Energie endlich bleibt, aber wegen der großen Beschleunigung, die das ursprünglich ruhende Elektron erhält, nicht in kinetische Energie sondern in Strahlung umgesetzt wird.

Bei α-Strahlen gilt nach der Geigerschen Formel für ein Teilchen von der Geschwindigkeit v und der Reichweite R:

$$R = \frac{v^3}{a}$$

$$k = k_0 R^{\frac{2}{3}} = k_0 a^{-\frac{2}{3}} \cdot v^2$$

mit den numerischen Werten $a = 1{,}758 \cdot 10^{-27}$ und $k_0 = 6{,}253 \cdot 10^4$. Die Größe k ist also der kinetischen Energie proportional und der Quotient $\frac{E}{k}$ nimmt den Wert $5{,}54 \cdot 10^{-11} \frac{\text{Erg}}{\text{I.P.}}$ an.

Nach KAPITZA[2]) steigt der Wert dieses Quotienten bei schnelleren α-Strahlen an.

Für kleinere Werte der Geschwindigkeit ist die Geigersche Formel offenbar nicht streng gültig. Die Minimalgeschwindigkeit, bei der α-Teilchen noch ionisierend wirksam sind, ist nach älteren Angaben RUTHERFORDS[3]) und späteren Ergebnissen FLAMMS[4]) mit etwa $6{,}3 \cdot 10^8$ cm/sec anzusetzen, also natürlich höher als der auf S. 15 für den günstigsten Fall theoretisch berechnete Wert.

Bei der Ionisierung durch H-Strahlen gilt ebenfalls ein dem Geigerschen analoges Gesetz, wie BLAU und RONA[5]) gezeigt haben. Bei den radioaktiven Rückstoßatomen ist nach WERTENSTEIN[6]) die Gesamtzahl k der von einem Atom erzeugten Ionenpaare kleiner (etwa

[1]) W. F. G. SWANN, Phil. Mag. (6) 47, 306. 1924.

[2]) P. L. KAPITZA, Proc. Roy. Soc. London (A) 102, 48. 1922.

[3]) E. RUTHERFORD, Phil. Mag. (6) 12, 134, 348. 1906.

[4]) L. FLAMM, Elster-Geitel-Festschrift, 601, 1915; Wiener Ber. 124, 597. 1915.

[5]) M. BLAU und E. RONA, Wiener Ber. 135, 573. 1926.

[6]) L. WERTENSTEIN, C. R. 152, 1657. 1911; 155, 450. 1912; Le Rad 9, 6. 1912; Ann. de. phys. (9) 1, 347, 393. 1914.

die Hälfte), als dem Energieverhältnis zu den α-Strahlen entsprechen würde. Bezüglich der Kanalstrahlen vgl. den Beitrag von WIEN[1]).

d) Spontane Ionisierung.

Bei Messungen der natürlichen durchdringenden Strahlung (siehe Beitrag „Luftelektrizität" in Band XXV) wurde stets beobachtet, daß nach Abschirmung aller von außen kommenden Strahlen radioaktiven Ursprunges in geschlossenen Gefäßen eine „Restionisierung" überbleibe, die anfänglich (ohne Abschirmung der sehr durchdringenden Höhenstrahlung) zu etwa 4 I befunden wurde; spätere Versuche verschiedener Autoren ergaben kleinere Werte, die unter besonders günstigen Umständen (großes Gefäß aus Zn-Blech, in einem Bergwerk mit sehr wenig radioaktivem Gestein) angestellten Messungen von BERGWITZ[2]) den kleinsten bisher beobachteten Wert von 0,8 I.

Obwohl prinzipiell sich eine derartige Restionisierung zwanglos durch die Annahme erklären läßt, daß das Gefäßmaterial immer noch spurenweise radioaktive Verunreinigungen enthalte, wurde doch daneben noch eine spontane schwache Ionisierung des Gases durch vorläufig unbekannte Prozesse in seinem Innern für möglich gehalten (SIMPSON und WRIGHT[3]); MC LENNAN und MC LEOD[4])). Theoretisch wäre es denkbar, daß zufolge der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung in einem Gase stets Molekeln vorhanden sind, deren Geschwindigkeit zu einer Art Stoßionisierung ausreicht. Je nach Wahl der kritischen Grenzgeschwindigkeit berechnet man entweder (z. B. bei $v \geqq 1{,}5 \cdot 10^9$ cm/sec in Analogie mit dem Verhalten der α-Teilchen) eine bei Zimmertemperatur ganz unmerklich kleine Ionisierung oder (bei $\frac{m v^2}{2} \geqq A$, d. h. bei einer die Ablösearbeit übersteigenden Energieschwelle) eine Ionisierungsstärke, die zwar bei Zimmertemperatur den beobachteten Werten entspricht, aber mit steigender Temperatur — entgegen der Erfahrung — enorm rasch anwachsen müßte (BERGWITZ[5]); LANGEVIN und REY[6]))

Im Gegensatze hierzu geht WOLFKE[7]) von der Annahme aus, daß nicht zentrale Stöße oberhalb einer bestimmten Grenzgeschwindigkeit

---

[1]) W. WIEN, dieses Handbuch, Bd. XIV, 496 ff.
[2]) K. BERGWITZ, Elster-Geitel-Festschrift, 585. 1915.
[3]) G. C. SIMPSON und C. S. WRIGHT, Proc. Roy. Soc. London (A) 85, 175. 1911.
[4]) J. C. MC LENNAN und A. R. MC LEOD, Phil. Mag. (6) 26, 740. 1913.
[5]) K. BERGWITZ, Habilitationsschrift, Braunschweig 1910.
[6]) P. LANGEVIN und J. J. REY, Le Rad. 10, 142. 1913.
[7]) M. WOLFKE, Le Rad. 10, 265. 1913.

sondern umgekehrt tangentielle Stöße unterhalb einer bestimmten Grenze der Geschwindigkeit, die ionisierend wirksamer sein sollen, und erhält so theoretisch eine von der Temperatur wenig abhängige spontane Ionisierung passender Stärke. KINGDON[1]) dagegen berechnet — von ähnlichen Annahmen ausgehend — wieder eine mit der Temperatur rasch ansteigende Ionisierung, findet aber experimentell keine Bestätigung dieses theoretischen Resultates.

Allgemeiner gefaßte Überlegungen von v. HAUER[2]) zeigen neuerdings, daß theoretisch — außer bei sehr hohen Temperaturen — eine solche Selbstionisierung des Gases vollkommen zu vernachlässigen bleibt.

e) Andere Ionisatoren.

In bezug auf die übrigen in der Übersicht genannten Ionisatoren sei auf die entsprechenden Spezialdarstellungen in diesem Handbuch verwiesen.

§ 3. Experimentelle Bestimmung der Ionisierungsstärke.

Die Messung der Ionisierungsstärke q in einem Gasraume bzw. der mittleren Ionisierungsstärke, falls diese nicht gleichförmig verteilt ist, erfolgt entsprechend der Gleichung $S = qeV$ aus der Bestimmung des Sättigungsstromes und des Volumens unter Einsetzung des üblichen Wertes für das Elementarquantum. Die wichtige Frage, ob in einer speziellen Versuchsanordnung der Sättigungsstrom praktisch bereits erreicht ist, bzw. nach welcher Methode auf Sättigung zu extrapolieren ist, wird im Zusammenhang mit der Stromspannungskurve in Kap. VI § 2 ausführlicher besprochen.

Für experimentelle Zwecke, besonders beim Nachweis schwacher Ionisatoren, ist es von Interesse zu wissen, welche Ionisierungsstärken unabhängig von dem zu untersuchenden Ionisator von den in der Natur stets vorhandenen Ionisatoren zu erwarten sind. Als solche „natürliche Ionisatoren" kommen in Betracht: durchdringende (β- und γ-) Strahlung der Umgebung („Erd"- und „Luft"strahlung, vgl. den Beitrag über Luftelektrizität), durchdringende Höhenstrahlung, Emanationsgehalt der Gasfüllung, Eigenaktivität des Gefäßes.

Die durchdringende Strahlung der Umgebung liefert über festem Boden im Mittel etwa 3 I, kann aber in Gegenden mit relativ stark aktivem Boden oder in Gebäuden mit Wänden aus solchem Material (besonders bei Ziegelmauern) beträchtlich größer sein (bis 20 I). Die

[1]) K. H. KINGDON, Phil. Mag. (6) 32, 396. 1916.

[2]) F. v. HAUER, Phys. ZS. 17, 583. 1916; 18, 98. 1917.

durchdringende Höhenstrahlung liefert nach den bisherigen Ergebnissen im Meeresniveau etwa 1 bis 2 I, in 1 km Seehöhe das doppelte. Der Emanationsgehalt der Atmosphäre, gibt, falls Freiluft ohne besondere Operationen zur Entfernung der Emanation (Kondensation bei tiefen Temperaturen, Absorption in organischen Flüssigkeiten oder in Kohle, Abstehen in luftdicht geschlossenen Gefäßen bis zum Zerfall der Emanation) zur Füllung des Meßgefäßes verwendet wird, bei dem mittleren Emanationsgehalt von $10^{-16}\,\frac{\text{Curie}}{\text{cm}^3}$ rund 2 I; dieser Wert kann aber — insbesondere in geschlossenen ungelüfteten Zimmern — auf das 10 bis 20fache ansteigen.

Die von den radioaktiven Verunreinigungen des Gefäßmateriales (evtl. von der hypothetischen, aber bisher nicht sicher nachgewiesenen geringen Radioaktivität der gewöhnlichen Elemente) herrührende Ionisierung schwankt in weiten Grenzen. Als die besten Stoffe, falls man geringe Eigenaktivität erzielen will, gelten Zink und Eisen. Dabei sind Gefäße von großem Volumen günstiger als kleine, da die — hauptsächlich auf α-Strahlung beruhende — Eigenaktivität ceteris paribus der Oberfläche proportional ist, also die mittlere Ionisierung pro Volumeinheit den Lineardimensionen umgekehrt proportional ist.

Unter normalen Laboratoriumsverhältnissen wird bei Anwendung von Zinkblechgefäßen von einigen Litern Inhalt für q ein Wert zwischen 10 und 20 I zu erwarten sein. Bei Ausschluß der äußeren Strahlung und Anwendung von großen Gefäßen wurde — wie bereits S. 17 erwähnt — ein Minimalwert von 0,8 I erhalten; unter Umständen kann auch der von HOFFMANN[1]) benutzte Kunstgriff angewendet werden, innerhalb eines größeren Gefäßes den eigentlichen Meßraum durch ein weitmaschiges Netz von dünnen Drähten abzugrenzen, in solcher Entfernung von den Gefäßwänden, daß deren α-Strahlung nicht mehr in den Meßraum hineinreicht.

In Laboratorien, die radioaktive Substanzen enthalten, sind neben der fast nie vermeidbaren „Verseuchung" aller Räume auch die — oft unterschätzten — Fernwirkungen stärkerer oder selbst mäßig starker Präparate durch ihre γ-Strahlung zu berücksichtigen. Sie lassen sich abschätzen nach der Formel

$$q = K \cdot \frac{m}{r^2} \cdot e^{-\mu x}$$

wo K die „Evesche Zahl" (vgl. Beitrag „Radioaktivität") bezeichnet (für Gefäße aus gewöhnlichem Zinkblech gilt der Zahlenwert $K = 4 \cdot 10^9$

[1]) G. HOFFMANN, ZS. f. Phys. 25, 177. 1924; Phys. ZS. 26, 40. 1925.

$I \cdot cm^2/g$), m die in Gramm ausgedrückte Menge von Radium (Element), r die Präparatentfernung in cm und x die evtl. dazwischen liegende Schichtdicke eines Materials vom Absorptionskoeffizienten μ.

Als numerisches Beispiel sei erwähnt, daß 1 mg Ra (bzw. 1 Millicurie Radiumemanation) aus 10 m Entfernung (unter Vernachlässigung der Absorption) den Wert $q = 4$ I liefert, also aus 20 m Entfernung mit $q = 1$ I noch eine Verstärkung der „natürlichen Ionisation" um etwa 10 % bewirkt. Die Absorption durch eine Ziegelmauer von 20 cm (bzw. 40 cm) Dicke schwächt die Strahlung auf rund 16 % (bzw. 2,6 %) ab.

Zur Frage, welche Maximalwerte der Ionisierungsstärke sich durch Anwendung künstlicher Ionisatoren praktisch erreichen lassen, seien unter Absehen von der Wirkung der Stoßionisierung und der Ionisierung in Flammen zwei Beispiele für Korpuskularstrahlen und elektromagnetische Strahlung gegeben. Denkt man sich — was im Prinzip durchführbar wäre — 1 Curie Radiumemanation gesammelt und in einem Luftvolumen verteilt, das eine Kugel vom ungefähren Radius der α-Strahlenreichweite (4 cm) erfüllt, so berechnet sich annähernd $q = 2{,}5 \cdot 10^{13}$ I.

Bei modernen Röntgenapparaten dürfte in der unmittelbaren Umgebung der Röhre eine Ionisierungsstärke von der Größenordnung 10^{10} I (bei kurzer Dauer bis 10^{11} I) erreichbar sein[1]).

Zur Messung der Sättigungsströme kommen teils galvanometrische, teils elektrometrische Methoden in Betracht, deren Auswahl von der Größe der zu bestimmenden Ströme, also von dem Produkte qV aus Ionisierungsstärke q und Volumen V des Meßgefäßes abhängt. Die unteren Grenzen dieses Produktes sind im folgenden für einige Versuchsanordnungen unter der Voraussetzung berechnet, daß noch eine Meßgenauigkeit von etwa 1 % erreicht werden soll.

Galvanometrische Methoden.

a) Mit Dauerstrom. Bei Spiegelgalvanometern mit der Empfindlichkeit von 2 Skalenteilen pro 10^{-10} A, bzw. dem Reduktionsfaktor $\mathfrak{C} = 5 \cdot 10^{-11}$ A/Skt (bei hochempfindlichen Drehspulgalvanometern verschiedener Typen erreicht) entspricht einem Ausschlage von 10 Skt, der bei Ablesung auf $\pm$ 0,1 Skt auf 1 % genau meßbar ist, ein Strom $I = qVe = 5 \cdot 10^{-10}$ A oder $qV = 3 \cdot 10^9$ e/sec. Durch Anwendung

[1]) Der in der Radiologie jetzt üblichen Dosiseinheit „1 Röntgen" (1 R) entspricht der Definition nach eine Erzeugung von $2{,}1 \cdot 10^9$ Ionenpaaren in 1 cm^3 Luft von Atmosphärendruck und Zimmertemperatur, also einer Bestrahlungsintensität von 1 R/sec eine Ionisierungsstärke von $2{,}1 \cdot 10^9$ I.

von Verstärkerröhren[1]) kann die Empfindlichkeit auf das mehrtausendfache erhöht werden, so daß etwa $qV = 10^6$ e/sec die untere Grenze wird.

b) Ballistisches Galvanometer. Sehr bequem, aber trotzdem nicht sehr häufig angewendet, sind Methoden, bei denen man die vom zu messenden Strom transportierte Ladung während einer willkürlich wählbaren Zeit t der isolierten Begelung eines guten (nur schwach leitenden und wenig Rückstand bildenden) Kondensators von relativ großer Kapazität (z. B. 0,1 Mikrofarad) zuführt und dann den Kondensator durch ein ballistisches Galvanometer kurzschließt.

Fig. 3. Strommessung mit ballistischem Galvanometer.

Ein Spiegelgalvanometer der obengenannten Art, mit einem Reduktionsfaktor $\mathfrak{C} = 5 \cdot 10^{-11}$ A/Skt und einer einfachen Schwingungsdauer $\tau = 15$ sec besitzt einen ballistischen Reduktionsfaktor

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{C} \frac{\tau}{\pi} = 2{,}5 \cdot 10^{-10} \text{ Coulomb/Skt}$$

gestattet also eine Ladung von $2{,}5 \cdot 10^{-9}$ Coul $= 1{,}5 \cdot 10^{10}$ e noch auf 1 % genau zu messen. Der innere Ladungsverlust (durch Leitung und Rückstandsbildung) bleibt in guten Glimmerkondensatoren selbst nach ½ Stunde noch unter 5 % und kann empirisch durch Vorversuche ermittelt werden. Bei $t = 1800$ sec wird daher der noch meßbare Strom $< 10^7$ e/sec. Bei stärkeren Strömen kann t entsprechend herabgesetzt werden. Wie eine einfache Rechnung zeigt, ist selbst bei 100 Skt Ausschlag (Ladung $= 2{,}5 \cdot 10^{-8}$ Coul) die Potentialänderung der isolierten Belegung (und damit die Änderung der im Ionisationsgefäß wirksamen Spannung) nur 0,25 Volt, also gegen die zur Erzielung von Sättigungsstrom im allgemeinen anzuwendende Spannung vernachlässigbar.

Elektrometrische Methoden.

Bei Blättchen- und Zweifadenelektrometern der üblichen Typen in Verbindung mit einem Ionisationsgefäß von etwa 1 bis 2 l Inhalt kann man die Kapazität des gesamten Systems mit der Größenordnung

[1]) Vgl. H. Greinacher, Ionen und Elektronen, bei Teubner, Leipzig-Berlin 1924, S. 54ff.

10 cm einschätzen. Die Grenze der Meßgenauigkeit ist hier durch den als Korrektionsglied abzuziehenden „natürlichen Ladungsverlust“ gegeben, der in aufeinanderfolgenden Versuchen um einige Prozente schwanken kann. Ein durch künstliche Ionisierung erzeugter Zusatzstrom muß also ungefähr den doppelten Wert besitzen, um wieder auf rund 1 % genau bestimmbar zu sein. Die untere Grenze für qV wird daher etwa 10^5 e/sec, wenn man den natürlichen Ladungsverlust mit 0,1 Volt/min ansetzt.

Weiter herab geht der Meßbereich analoger Elektrometerformen, wenn man (z. B. bei den Wilsonschen Kipp-Blättchenelektrometern oder bei den Wulfschen bzw. Kolhörsterschen Apparaten zur Messung der durchdringenden Strahlung) den Hohlraum des Elektrometers selbst als Ionisationsraum verwendet. Infolge der kleinen Kapazität der Anordnung können dann künstlich erzeugte Zusatzströme mit $qV = 5 \cdot 10^3$ e/sec noch mit der gewünschten Genauigkeit bestimmt werden.

Dieselbe Größenordnung erhält man, wenn man wieder mit getrennten Ionisationsgefäßen und Elektrometern arbeitet, als solche aber entweder Einfadeninstrumente mit Hilfsspannung (z. B. die Typen nach Elster und Geitel, Lutz, Wulf oder ähnliche) oder Quadranten- bzw. Binantenelektrometer verwendet. Im ersten Falle ist die Spannungsempfindlichkeit gegenüber den früher genannten Elektrometerformen beträchtlich erhöht, im zweiten Falle die noch weiter gesteigerte Spannungsempfindlichkeit durch die größere Kapazität wieder ziemlich kompensiert.

Mit dem — allerdings nur in Spezialfällen anwendbaren — hochempfindlichen Vakuum-Duantenelektrometer Hoffmanns lassen sich noch Sättigungsströme von etwa 100 e/sec bestimmen.

Drittes Kapitel.

Die Ionenvernichtung.

§ 1. Übersicht.

Unter „Ionenvernichtung“ sind hier alle Vorgänge zusammengefaßt, durch die ein Ion als Vertreter seines Typus aus dem Gasraum verschwindet, auch wenn es als Ladungsträger anderer Art erhalten bleibt. Als solche Prozesse der Ionenvernichtung kommen in Betracht: Wiedervereinigung eines Ions mit einem entgegengesetzt geladenen Ion zu einem elektrisch neutralen Teilchen; Adsorption an ein im Gas suspendiertes neutrales Teilchen und

dadurch bewirkte Umwandlung in ein Ion anderer Art; Adsorption an den den Gasraum begrenzenden leitenden Flächen und dadurch bedingte vollständige Ausscheidung als Ladungsträger; Abscheidung an den Elektroden infolge eines elektrischen Feldes.

Die Wiedervereinigung normaler Gasionen untereinander ist in § 2—4 behandelt, die Frage, ob daneben noch eine besondere Art der „anfänglichen Wiedervereinigung" anzunehmen sei, in § 5. Die Umwandlung normaler Ionen in langsame Ionen zusammen mit dem Vorgange der Wiedervereinigung zwischen normalen und langsamen Ionen wird in § 6 besprochen; die im wesentlichen durch einen Diffusionsprozeß zustande kommende Abscheidung durch Adsorption an den Gefäßwänden in § 7. Die Vorgänge der elektrischen Strömung in Gasen und der dadurch bedingte Ionenverlust des Gases wird erst im Kapitel VI behandelt.

§ 2. Theorie der Wiedervereinigung von normalen Ionen.

Der Begriff der „Wiedervereinigung" (auch „Rekombination" oder „Molisierung" genannt) wurde im Anschluß an die Grundvorstellungen der Gasionentheorie von THOMSON und RUTHERFORD[1]) eingeführt. Sind in einem Gase positive und negative Ionen der gleichen Art vorhanden, so wird unter günstigen Bedingungen (bei hinreichender Annäherung zweier entgegengesetzt geladener Teilchen) eine Wiedervereinigung zu einem ungeladenen Teilchen vor sich gehen. Da die Wahrscheinlichkeit, daß diese Bedingungen für ein bestimmtes Ion innerhalb einer Zeit dt eintreten, der Anzahl der in der Volumseinheit vorhandenen Ionen entgegengesetzter Ladung proportional ist, also $\alpha n_2 dt$ für ein positives, $\alpha n_1 dt$ für ein negatives Ion, kann man für die Änderung der Zahl der in der Volumseinheit vorhandenen Ionen jeder Gattung setzen:

$$dn_1 = -n_1 \cdot \alpha n_2 dt \text{ und } dn_2 = -n_2 \cdot \alpha n_1 dt$$

und daher allgemein:

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{dn_2}{dt} = \frac{dn}{dt} = -\alpha n_1 n_2$$

$$\text{bzw. } \frac{dn}{dt} = -\alpha n^2, \text{ wenn } n_1 = n_2 = n,$$

d. h. wenn beide Ionengattungen von vornherein in gleicher Zahl vorhanden sind.

---

[1]) J. J. THOMSON und E. RUTHERFORD, Phil. Mag. (5) 42, 392. 1896; E. RUTHERFORD, ebendort 44, 422. 1897.

Die Größe α, von der Dimension $[\alpha] = [l^3 t^{-1}]$ wird „Wiedervereinigungskoeffizient" oder „Rekombinationskoeffizient" genannt.

Aus gaskinetischen Überlegungen leitet LANGEVIN[1]) ab, daß zwischen α und anderen Ionenkonstanten die Beziehung besteht:

$$\alpha = \eta \cdot 4\pi e (v_1 + v_2)$$

wobei e die Ionenladung, v_1 und v_2 die Beweglichkeiten der positiven und negativen Ionen bezeichnen und η eine reine Zahl (echter Bruch) ist mit der physikalischen Bedeutung: η = Wahrscheinlichkeit, daß ein „Zusammenstoß" zweier Ionen zur Wiedervereinigung führe.

Aus den später zu besprechenden experimentell gefundenen Werten folgt, daß für Luft von Atmosphärendruck etwa $\eta = 0{,}27$, für Gase sehr großer Dichte praktisch $\eta = 1$ wird.

Aus der Grundgleichung für die Wiedervereinigung ergeben sich zunächst die folgenden Gleichungen für den zeitlichen Verlauf der Ionisation in einem Gase:

1. Es sei infolge der vorhergegangenen Wirkung eines Ionisators, der jetzt nicht mehr wirksam ist, eine Ionisation des Gases zurückgeblieben, also für $t \geqq 0$; $q = 0$ und für $t = 0$; $n_1 = n_2 = n_0$. Dann gilt $\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2$; oder nach Integration

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = \alpha t, \text{ bzw. } n = \frac{n_0}{1 + \alpha n_0 t}.$$

Für
$$t = T = \frac{1}{\alpha n_0} \text{ ist daher } n(T) = \frac{n_0}{2}.$$

Im allgemeineren Falle, daß ursprünglich die Zahl der positiven und negativen Ionen nicht gleich sei, sondern für $t = 0$; $n_1 = n_0' + \delta$; $n_2 = n_0'$ gilt:

$$n_1 = \delta + \frac{n_0' \delta}{(n_0' + \delta) e^{\alpha \delta t} - n_0'}$$

$$n_2 = \frac{n_0' \delta}{(n_0 + \delta) e^{\alpha \delta t} - n_0'}.$$

2. Bei dauernder Wirkung eines Ionisators gilt:

$$\frac{dn}{dt} = q - \alpha n^2.$$

[1]) P. LANGEVIN, C. R. 134, 414, 533. 1902; 137, 177. 1903; Ann. chim. phys. 28, 433. 1903.

Im stationären Zustand (für $t = \infty$) wird daher

$$n_\infty = \sqrt{\frac{q}{\alpha}}.$$

Der zeitliche Verlauf der Ionenzahl ist allgemein gegeben durch:

$$n(t) = n_\infty \frac{B e^{2\sqrt{q\alpha}t} - 1}{B e^{2\sqrt{q\alpha}t} + 1}, \text{ wobei } B = \frac{n_\infty + n_0}{n_\infty - n_0}.$$

Für den Spezialfall $n_0 = 0$; wird $B = 1$.
Da im stationären Zustande für ein individuelles Ion die Wahrscheinlichkeit, innerhalb der Zeit dt eine Wiedervereinigung zu erfahren, gegeben ist durch $\omega = \alpha n_\infty dt = \sqrt{q\alpha}\, dt$, spielt die Größe $\sqrt{q\alpha}$ eine ähnliche Rolle, wie die Zerfallskonstante für radioaktive Atome. Ihr Reziprokes

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{q\alpha}} = \frac{1}{\alpha n_\infty} = \frac{n_\infty}{q}$$

kann daher als „mittlere Lebensdauer“ der Ionen im stationären Zustand bezeichnet werden und ist, wie aus obiger Gleichung folgt, abhängig von der Zahl der vorhandenen Ionen bzw. von der Ionisierungsstärke. Unter Einsetzen des später (§ 4) besprochenen experimentell gefundenen Wertes $\alpha = 1{,}6 \cdot 10^{-6}$ cm³/sec berechnet man z. B. die mittlere Lebensdauer der Ionen zu:

$\tau =$	6250;	1250;	625;	125;	62,5;	0,62;	0,0062	sec
bei $n_\infty =$	100;	500;	1000;	5000;	10^4;	10^6;	10^8	cm^{-3}

oder zu

$\tau =$	790;	250;	125;	79;	25;	7,9;	0,079;	0,0079	sec
bei $q =$	1;	10;	40;	100;	1000;	10^4;	10^8;	10^{10}	I.

Im Gegensatz zur oben besprochenen Theorie, die eigentlich dem Massenwirkungsgesetze der physikalischen Chemie entspricht, hat seinerzeit SUTHERLAND[1]) angenommen, daß die Wiedervereinigung nach dem Gesetze

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^{\frac{5}{3}} \text{ erfolge.}$$

§ 3. Methoden zur Bestimmung des Wiedervereinigungskoeffizienten[2]).

Aus der Definitionsgleichung $\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2$ erhält man durch Umformung $\frac{d(ne)}{dt} = -\frac{\alpha}{e}(ne)^2$, wobei nun ne, bzw. seine Änderung, als

[1]) W. SUTHERLAND, Phil. Mag. (6) 18, 341. 1910.

[2]) Zusammenfassender Bericht über ältere Arbeiten bei F. HARMS, Jahrb. Rad. u. El. 3, 321. 1906.

elektrische Ladungen experimentell bestimmbare Größen sind. Das unmittelbare Resultat gibt daher zunächst den Quotienten $\frac{\alpha}{e}$, der Wert von α selbst hängt noch von dem zugrunde gelegten Wert des Elementarquantums e ab. Hier ist stets auf den heute angenommenen Wert $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ stat. Einh. umgerechnet.

Die Methoden zur experimentellen Ermittlung von α lassen sich in folgender Weise gruppieren:

a) Direkte Bestimmung aus der Gleichung

$$n = f(t) = \frac{n_0}{1 + \alpha n_0 t}$$ (vgl. S. 24) (RUTHERFORD)[1].

Das Gas wird, nachdem unter Einwirkung eines konstanten Ionisators der stationäre Zustand erreicht ist, zur Zeit $t = 0$ der Einwirkung dieses Ionisators plötzlich entzogen und nun das Absinken der Ionisation, bzw. der ihr proportionalen Leitfähigkeit, untersucht. Dieses kann wieder auf zwei Arten geschehen:

1. Strömungsmethode. Das Gas strömt von der Stelle, wo es ionisiert wurde, mit bekannter Geschwindigkeit durch ein Rohr in ein Gefäß, in dem seine Leitfähigkeit oder sein Ionengehalt ne gemessen wird. In zwei Versuchen wird bei sonst gleichen Bedingungen die Dauer der Bewegung von der Ionisierungsstelle bis zum Meßraum verschieden groß gewählt. Nach dieser Methode wurde zuerst die Gültigkeit der Formel $\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2$ von RUTHERFORD[1]) geprüft an Gasen, die durch Röntgen- oder Becquerelstrahlen ionisiert wurden, ferner von MC CLELLAND[2]) bei Flammengasen; von TOWNSEND[3]) wurden nach dieser Methode bei durch Röntgenstrahlen ionisierten verschiedenen Gasen auch Zahlenwerte von $\frac{\alpha}{e}$ bestimmt.

2. Methode mit ruhendem Gas. Das im Meßraum ruhende Gas wird durch Einwirkung eines konstanten Ionisators bis zum Erreichen des stationären Zustandes ionisiert (z. B. mittels Röntgenstrahlen) zur Zeit $t = 0$ wird der Ionisator abgestellt und nach Ablauf einer gemessenen Zeit t (bei kleinen Werten von t evtl. mittels eines Pendelunterbrechers, der die entsprechenden Kontakte automatisch herstellt)

---

[1]) E. RUTHERFORD, Phil. Mag. (5) **44**, 422. 1897; **47**, 109. 1899.

[2]) J. A. MC CLELLAND, Phil. Mag. (5) **46**, 29. 1898.

[3]) J. S. TOWNSEND, Trans. Roy. Soc. (A) **193**, 157. 1900.

durch kurzdauerndes Anlegen einer hohen Spannung an die Außenelektrode das Gas vollkommen entionisiert, d. h. alle Ionen des einen Vorzeichens an die isolierte, mit einem Elektrometer verbundene innere Elektrode getrieben. Indem wieder in einer Versuchsreihe bei sonst gleichen Bedingungen t variiert wird, erhält man die jeweils noch vorhandene Ladung bzw. Ionenzahl [RUTHERFORD[1]); MC. CLUNG[2])].

b) Direkte Bestimmung aus der Gleichung

$$n = f(t) = n_\infty \frac{e^{2\sqrt{q\alpha}\,t} - 1}{e^{2\sqrt{q\alpha}\,t} + 1} \text{ (vgl. S. 25)}.$$

Es wird hier das Ansteigen der Ionisation nach plötzlicher Einschaltung des Ionisators untersucht, bzw. nach plötzlichem Ausschalten eines starken Feldes, das im Gas Sättigungsstrom erzeugt und es daher praktisch entionisiert hat. Die Bestimmung von n (t) geschieht analog wie bei der Methode a 2 durch Wiedereinschalten der hohen Spannung. Daneben ist noch die Ionisierungsstärke q aus dem Sättigungsstrome zu ermitteln. Der Vorgang des Ein- und Ausschaltens wird in rascher Folge wiederholt und die während der Einschaltungsperioden aufgenommenen Ladungen summiert an einem trägen Elektrometer gemessen [RÜMELIN[3])].

c) Bestimmung aus dem stationären Zustand.

Diese Methode gründet sich auf die Gleichung für den stationären Zustand:

$$q = \alpha n_\infty^2 \text{ oder } qe = \frac{\alpha}{e}(n_\infty e)^2.$$

Die Größe qe ist wieder aus dem Sättigungsstrom und dem Volumen zu erhalten; die Ermittlung der stationären Ionenzahl n_∞ erfolgt entweder [MC CLUNG[2]); kritische Bemerkungen hierzu bei WALKER[4])] ganz analog wie bei der Methode a 2 durch kurz dauerndes Anlegen einer hohen Spannung oder indirekt aus der Leitfähigkeit $\Lambda = ne(v_1 + v_2)$ (vgl. S. 7), die bei sehr kleiner Feldstärke (Bereich des Ohmschen Stromes) zu messen und aus Spannung und Stromstärke zu berechnen ist. Zum qualitativen Nachweis der Richtigkeit der Grundformel wurde diese Methode als allererste von THOMSON und RUTHERFORD[5])

---

1) E. RUTHERFORD, Phil. Mag. (5) **44**, 422. 1897; **47**, 109. 1899.
2) R. K. MC CLUNG, Phil. Mag. (6) **3**, 283. 1902; **6**, 655. 1903; **8**, 211. 1904.
3) G. RÜMELIN, Ann. d. Phys. (4) **43**, 821. 1914.
4) G. W. WALKER, Phil. Mag. (6) **8**, 206. 1904.
5) J. J. THOMSON und E. RUTHERFORD, Phil. Mag. (5) **42**, 293. 1896.

verwendet; zur numerischen Berechnung von α muß aber die Summe der Beweglichkeiten $(v_1 + v_2)$ bekannt sein. Bei der Anwendung der Mc Clungschen Methode ist für die Berechnung von Korrektionsgliedern zu berücksichtigen [LANGEVIN[1]); SCHWEIDLER[2])],

1. daß n_∞ infolge der Adsorption an den Wänden und der dadurch bedingten Diffusionsströme verkleinert ist gegenüber dem hier angenommenen Werte $n_\infty = \sqrt{\frac{q}{\alpha}}$ (siehe Kap. IV § 1);
2. daß auch das „entionisierte" Gas eine — wenn auch geringe — Zahl von Ionen enthält, daß also zufolge dieses Umstandes die gemessene Ladung kleiner ist, als die im Gas enthaltene;
3. daß in der Zeit, während welcher die hohe Spannung angelegt ist, neue Ionen erzeugt und wieder abgeschieden werden, die gemessene Ladung also durch diesen Umstand vergrößert wird.

d) Indirekte Bestimmung aus stationären Strömen.

Es werde zunächst vorausgesetzt — was nur eine erste Annäherung ist — daß in einem stromdurchflossenen Gase bei räumlich konstanter Ionisierungsstärke q auch die Ionenzahl n überall dieselbe sei. Dann werden durch den Ionisator im ganzen pro Zeiteinheit qV Ionenpaare erzeugt, davon I/e durch den Strom an den Elektroden abgeschieden, während der Rest $(qV - I/e)$ durch Wiedervereinigung verloren geht. Auf die Volumeinheit bezogen ist also $\alpha n^2 = q - \frac{eV}{I}$; die Stromstärke I ist der Ionenzahl proportional, also $I = kn$, wobei der Proportionalitätsfaktor k von der angelegten Spannung, der Beweglichkeit sowie von Gestalt und Dimensionen des Gasraumes abhängt. z. B. für einen ebenen Kondensator durch $k = e(v_1 + v_2)\frac{Ef}{d}$ gegeben ist (E Spannung, f Querschnitt, d Plattendistanz) und analog für andere geometrisch einfache Kondensatorformen berechenbar ist. Durch Einsetzen des Wertes $n = \frac{I}{k}$ erhält man:

$$\alpha\frac{I^2}{k^2} = q - \frac{I}{eV}.$$

Es wird also der Sättigungsstrom qeV und der ungesättigte Strom bei beliebiger Spannung gemessen; die Kenntnis der Summe der Be-

[1]) P. LANGEVIN, Journ. de phys. (4) 4, 322. 1905.
[2]) E. v. SCHWEIDLER, Wiener Ber. 127, 953. 1918.

weglichkeiten ist vorausgesetzt. Der Spezialfall, daß bei sehr kleiner Spannung der noch im „Ohmschen Bereiche" liegende Strom bestimmt wird, entspricht der von THOMSON und RUTHERFORD zuerst angewandten Methode, die bereits unter c auf S. 27 besprochen wurde. Den Umstand, daß tatsächlich die Ionenverteilung keine gleichförmige ist und das Feld durch Raumladungen gestört wird, berücksichtigt für den Fall, daß der Strom klein ist, eine von STARK angegebene, von RETSCHINSKY[1]) praktisch angewandte Korrektionsformel.

Ist umgekehrt der Strom I nahezu gesättigt, so ist nach RIECKE[2]) die rechte Seite der obigen Formel zu multiplizieren mit dem Korrektionsfaktor $\left[1 - 0{,}20\,\frac{q\,e\,V - I}{I}\right]$.

Noch allgemeiner ist die in Kap. VI §§ 3 und 4 besprochene kompliziertere Charakteristik $I = f(E)$ zu verwenden, in der α als Parameter auftritt [SEEMANN[3])], ferner der Ionenverlust durch die Diffusionsströme zu berücksichtigen [JAFFÉ[4])].

e) LANGEVINS Methode.

In einem Plattenkondensator (Plattendistanz d, -oberfläche f) sei dauernd eine Feldstärke $\mathfrak{E}$ aufrecht erhalten. Durch einen sehr kurz dauernden Ionisierungsvorgang (z. B. Röntgenstrahlung einer durch einen einzigen Induktionsstoß in Betrieb gesetzten Röhre) werden n_0 Ionen pro Volumeinheit erzeugt. Bei sehr großer Feldstärke $\mathfrak{E}_\infty$ werden alle erzeugten Ionen sofort an den Elektroden abgeschieden und daher die Ladung $Q_\infty = n_0 e f d$ gemessen.

In einem zweiten Versuch bei geringerer Feldstärke $\mathfrak{E}$ geht ein Teil der gebildeten Ionen durch Wiedervereinigung verloren und die während der Entionisierung des Gasraumes an die isolierte Platte abgegebene und gemessene Ladung Q ist kleiner als Q_∞.

Aus den nach Aufhören der Ionisierung gültigen Gleichungen:

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2 - \frac{I}{efd} \quad \text{und} \quad I = n e (v_1 + v_2) f \cdot \mathfrak{E} = k n$$

folgt:

$$n = f(t) = \frac{n_0 k e^{-kt}}{\alpha n_0 + k - \alpha n_0 e^{-kt}}.$$

---

[1]) T. RETSCHINSKY, Ann. d. Phys. (4) 17, 518. 1905.

[2]) E. RIECKE, Götting. Nachr. 1903, 236; Ann. d. Phys. (4) 12, 52, 820. 1903.

[3]) H. SEEMANN, Ann. d. Phys. (4) 38, 781. 1912.

[4]) G. JAFFÉ, Ann. d. Phys. 43, 249. 1914; 75, 391. 1924.

530.70202 4944
N26.13.1

Die abgeschiedene Ladung Q berechnet sich dann zu

$$Q = \int_0^\infty I\,dt = k\int_0^\infty n\,dt = \frac{e(v_1+v_2)}{\alpha}\cdot f\,\mathfrak{E}\log\mathrm{nat}\left(1+\frac{\alpha Q_\infty}{e(v_1+v_2)f\,\mathfrak{E}}\right).$$

Aus Q und Q_∞ wird also zunächst die Größe

$$\frac{e(v_1+v_2)}{\alpha} = \frac{1}{4\pi\eta}$$

bestimmt, wobei η die bereits S. 24 erwähnte dimensionslose Zahl ist. Die Berechnung von $\frac{\alpha}{e}$ erfordert noch, analog wie die unter d besprochenen Methoden, die Kenntnis der Summe der Beweglichkeiten.

Dadurch, daß die momentane Ionisierung nach entsprechenden, zur vollständigen Entionisierung ausreichenden Pausen öfters wiederholt wird, lassen sich die zu messenden Ladungen Q_∞ und Q leicht auf eine bequem bestimmbare Größenordnung bringen [LANGEVIN[1]); mit einer Modifikation auf strömende Gase in Zylinderkondensatoren angewendet von E. BLOCH[2]); ferner PHILLIPS[3]) und THIRKILL[4])].

§ 4. Experimentelle Ergebnisse bezüglich der Wiedervereinigungskoeffizienten.

a) Gültigkeit der Grundformel.

Daß die Gleichung $\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2$ die Abnahme der Ionenzahl infolge der Wiedervereinigung tatsächlich richtig darstelle, wurde zunächst ohne Bestimmung des Absolutwertes von α bzw. $\frac{\alpha}{e}$ gezeigt durch die bereits erwähnten Versuche von THOMSON und RUTHERFORD[5]) nach der Methode c für Ionisierung durch Röntgenstrahlen, ferner von RUTHERFORD[6]) nach den Methoden a1 und a2 für Ionisierung durch Röntgen- und durch Becquerelstrahlen und von Mc CLELLAND[7]) für Ionen in Flammengasen.

---

1) P. LANGEVIN, Thèses, Paris 1902; Ann. chim. phys. (7) 28, 433. 1903; Journ. de phys. 4, 322. 1905.

2) E. BLOCH, Thèses, Paris 1904; Ann. chim. phys. (8) 4, 25. 1905.

3) P. PHILLIPS, Proc. Roy. Soc. London (A) 83, 246. 1910.

4) H. THIRKILL, Proc. Roy. Soc. London (A) 88, 477. 1913.

5) J. J. THOMSON und E. RUTHERFORD, Phil. Mag. (5) 42, 392. 1896.

6) E. RUTHERFORD, Phil. Mag. 44, 422. 1897; 47, 109. 1899.

7) J. A. Mc CLELLAND, Phil. Mag. 46, 29. 1898.

Über Abweichungen, die bei der Wiedervereinigung eben entstandener Ionen, weiterhin bei Ionisierung durch α-Strahlen und bei der natürlichen Ionisierung der atmosphärischen Luft gefunden wurden, siehe §§ 5 und 6 dieses Kapitels.

b) Absolutwerte von α in verschiedenen Gasen.

Eine Zusammenstellung der von verschiedenen Autoren gefundenen Werte, die sich auf Atmosphärendruck und — wo keine Temperaturangabe beigesetzt ist — auf Zimmertemperatur beziehen, gibt die folgende Tabelle nach PRZIBRAM[1]).

Gas	$\frac{\alpha}{e}$	$10^6 \cdot \alpha$	Autor
Luft	3420	1,631	TOWNSEND[2])
„	3384	1,614	MC CLUNG[3])
„	3200	1,526	LANGEVIN[4])
„	3300	1,574	HENDREN[5])
„	3500	1,669	ERIKSON[6])
„	3500	1,669	THIRKILL[7])
„	3220	1,536	SEEMANN[8])
Luft, Mittel	**3361**	**1,603**	—
Sauerstoff	3380	1,612	TOWNSEND[2])
Kohlendioxyd	3500	1,669	„
„	3492	1,661	MC CLUNG[3])
„	3440	1,641	THIRKILL[7])
Wasserstoff	3020	1,440	TOWNSEND[2])
„	2938	1,401	MC CLUNG[3])
Schwefeldioxyd	2740	1,307	THIRKILL[7])
Kohlenoxyd	1820	0,868	„
Stickoxydul	2830	1,350	„
Wasserdampf (100° C)	ca. 1800	ca. 0,86	PRZIBRAM[9])
Äthylalkohol (78° C)	ca. 700	ca. 0,33	„
Luft	—	1,7	SCHEMEL[10])

[1]) K. PRZIBRAM, Handbuch d. Physik von GEIGER und SCHEEL, Band XXII, 344. 1926.
[2]) J. S. TOWNSEND, Trans. Roy. Soc. (A) 193, 157. 1900.
[3]) R. K. MC CLUNG, Phil. Mag. (6) 3, 283. 1902.
[4]) P. LANGEVIN, Ann. chim. phys. (7) 28, 433. 1903.
[5]) L. L. HENDREN, Phys. Rev. 21, 314. 1905.
[6]) H. A. ERIKSON, Phil. Mag. (6) 18, 328. 1909.
[7]) H. THIRKILL, Proc. Roy. Soc. London (A) 88, 488. 1913.
[8]) H. SEEMANN, Ann. d. Phys. (4) 38, 781. 1912.
[9]) K. PRZIBRAM, Wiener Ber. 118, 331. 1909.
[10]) J. SCHEMEL, Ann. d. Phys. (4) 85, 137. 1928.

c) Abhängigkeit von Dichte und Temperatur.

Messungen über die Abhängigkeit des Koeffizienten α vom Druck (bei Zimmertemperatur) ergaben bei verschiedenen Autoren recht wenig übereinstimmende Resultate, was wahrscheinlich auf den bei manchen Versuchsanordnungen bedeutenden Einfluß der Ionendiffusion evtl. auf die komplizierten Verhältnisse bei Ionisierung durch α-Strahlen zurückzuführen sein dürfte.

Nach Mc Clung[1]) ist α unabhängig vom Druck im untersuchten Intervall von etwa $\frac{1}{8}$ At bis 3 At; auch nach Rümelin[2]) sinkt α mit abnehmendem Druck nur relativ wenig, nämlich von $2{,}14 \cdot 10^{-6}$ bei 745 mm Hg bis auf $1{,}76 \cdot 10^{-6}$ bei 280 mm Hg (man beachte hier auch die stark abweichenden Absolutwerte von α). Dagegen findet Langevin[3]) bei $p < 1$ At Proportionalität zwischen p und α und weist auf die Fälschung der Resultate Mc Clungs durch Nichtberücksichtigung der Diffusion hin. Ebenso erhält Thirkill[4]) angenähert Proportionalität.

Bei den Messungen von Retschinsky[5]), Hendren[6]) Plimpton[7]), Schemel[8]) sinkt zwar α mit abnehmendem Druck, aber weniger rasch, als der Proportionalität entsprechen würde.

Bei den Versuchen über die Abhängigkeit der Wiedervereinigung von der Temperatur ist zu unterscheiden zwischen Messungen, die bei konstantem Druck, also variabler Dichte ausgeführt sind, und solchen, wo bei konstantem Volumen der Temperatureinfluß allein zur Geltung kommt. Bei Messungen der ersten Art findet Mc Clung[9]) starkes Ansteigen von α mit der Temperatur (bei 270° C den Wert $\alpha_{270} = 7{,}5 \cdot \alpha_{15}$), wobei er auf Grund seiner oben erwähnten Ergebnisse Unabhängigkeit vom Druck annimmt; unter Voraussetzung von Proportionalität zwischen α und Dichte würde daher der auf konstante Dichte reduzierte Wert noch stärker ansteigen. Gerade das entgegengesetzte Resultat

---

1) R. K. Mc Clung, Phil. Mag. (6) 3, 283. 1902; 8, 211. 1904.

2) D. Rümelin, Ann. d. Phys. (4) 43, 821. 1914.

3) P. Langevin, C. R. 137, 177. 1903; Ann. chim. phys. (7) 28, 433. 1903; Journ. de phys. (4) 4, 322. 1905.

4) H. Thirkill, Proc. Roy. Soc. London (A) 88, 488. 1913.

5) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. (4) 17, 518. 1905.

6) L. L. Hendren, Phys. Rev. 21, 314. 1905.

7) S. J. Plimpton, Phil. Mag. (6) 25, 65. 1913; Amer. Journ. of Science 35, 39. 1913.

8) J. Schemel, Ann. d. Phys. (4) 85, 137. 1928.

9) R. K. Mc Clung, Phil. Mag. (6) 6, 655. 1903.

erhält ERIKSON[1]), der bei konstanter Dichte untersucht: der Koeffizient α sinkt mit steigender Temperatur; in Luft:

$$\text{bei } \tau = 94^0\,\text{K};\quad 273^0\,\text{K};\quad 428^0\,\text{K},$$
$$\alpha = 4{,}3\cdot\alpha_0;\quad \alpha_0;\quad 0{,}8\,\alpha_0.$$

Bei CO_2 und H_2 ergibt sich ein ähnlicher Gang. Mit ERIKSONS Werten stimmen in der Größenordnung überein die Resultate von PHILLIPS[2]), wenn man sie (bei konstantem Druck gemessen) auf konstante Dichte umrechnet.

d) Abweichungen der Wiedervereinigung vom normalen Verhalten.

Von verschiedenen Beobachtern wurden unter bestimmten Umständen Werte von α bestimmt, die von den normalen weit abweichen. Es ist dies der Fall: 1. Wenn es sich um Ionen sehr geringen Alters handelt, also wenn sehr kurze Zeit nach Aufhören des Ionisierungsvorganges beobachtet wird; 2. wenn α-Strahlen als Ionisator wirken; 3. wenn gewöhnliche ungereinigte (nicht getrocknete und filtrierte) Luft verwendet wird bei Anwendung von Ionisatoren geringer Stärke.

Bezüglich der Abhängigkeit vom Alter der Ionen fanden übereinstimmend PLIMPTON[3]) und RÜMELIN[4]), daß bei Anwendung der Methoden a 2 bzw. b kurz nach Aufhören der Ionisierung (0 bis $5\cdot 10^{-2}$ sec) die Werte von α zwei- bis dreimal so groß sind als die normalen und diese erst mit wachsendem Alter (bei etwa 0,5 sec) erreichen.

Bei Anwendung der Methoden, die den Wert von α aus der Stromspannungskurve ableiten, ergibt sich aus der Tatsache, daß bei Ionisierung durch α-Strahlen die Sättigung erst bei viel höherer Spannung erreicht wird, als theoretisch zu erwarten, gleichfalls die Konsequenz, daß hier α abnorm groß ist.

Die Erklärungsversuche für dieses anormale Verhalten sind im folgenden Paragraphen ausführlicher besprochen.

Endlich wurden größere Werte als die normalen für α gefunden, wenn man die theoretischen Formeln auf den natürlichen Ionisationszustand der freien Atmosphäre anwandte, um vom Standpunkte der luftelektrischen Forschung aus die Bilanz der ionenerzeugenden und ionen-

[1]) H. A. ERIKSON, Phil. Mag. (6) 18, 328. 1909.

[2]) P. PHILLIPS, Proc. Roy. Soc. London (A) 83, 246. 1910.

[3]) S. J. PLIMPTON, Phil. Mag. (6) 25, 65. 1913; Amer. Journ. of Sience 35, 39, 1913.

[4]) G. RÜMELIN, Ann. d. Phys. (4) 43, 821. 1914.

vernichtenden Vorgänge aufzuklären. So fanden statt des normalen mittleren Wertes $\alpha = 1{,}6 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{cm^3/sec}$

SCHUSTER[1])	$10^6 \cdot \alpha = 3$ bis 4
MACHE und RIMMER[2]):	$10^6 \cdot \alpha = 2{,}9$
KOHLRAUSCH[3]):	$10^6 \cdot \alpha = 1{,}72$
GOCKEL[4]):	$10^6 \cdot \alpha = 2{,}28$
SCHWEIDLER[5]):	$10^6 \cdot \alpha =$ bis 29

Die Erklärung liegt hier im gleichzeitigen Vorhandensein von Adsorptionskernen und langsamen Ionen und wird in § 6 genauer besprochen.

§ 5. Anfängliche Wiedervereinigung und Wiedervereinigung bei Säulenionisierung.

Aus der Stromspannungskurve der durch α-Strahlen erzeugten Ionisatationsströme, bei denen — wie schon erwähnt — Sättigung (auch bei geringer Ionisierungsstärke) nur mit sehr hohen Spannungen zu erreichen ist, schlossen BRAGG und KLEEMAN[6]), daß neben der gewöhnlichen Wiedervereinigung noch ein besonderer Prozeß der „anfänglichen Wiedervereinigung" anzunehmen sei; diese soll sich zwischen je zwei aus derselben Molekel entstandenen Ionen unmittelbar nach ihrer Entstehung abspielen und es sollen sehr große Feldstärken notwendig sein zur Trennung dieser Ionen. LANGEVIN führte dagegen diese Anomalien darauf zurück, daß bei der Ionisierung durch α-Strahlen die Ionenverteilung keine gleichförmige sei, vielmehr eine den mittleren Betrag $\bar{q}$ weit übersteigende Ionisierung in zylindrischen Räumen kleinen Querschnittes längs der α-Strahlenbahnen erfolge („ionisation en colonnes", im Deutschen gewöhnlich „Säulenionisierung" genannt). Versuche von MOULIN[7]) ergaben eine experimentelle Bestätigung dieser Theorie und zeigten insbesondere, daß die Richtung des elektrischen Feldes von Einfluß auf den Sättigungsgrad (und damit den scheinbaren Wert des Koeffizienten α) ist, indem bei transversalem Feld (Feld $\perp$ Strahlenbahn) viel kleinere Feld-

---

[1]) A. SCHUSTER, Proc. Manchester Soc. 48, Heft 12, 1904.

[2]) H. MACHE und T. RIMMER, Phys. ZS. 7, 617. 1906.

[3]) K. W. F. KOHLRAUSCH, Wiener Ber. 123, 1929, 2321. 1914.

[4]) A. GOCKEL, Neue Denkschr. Schweiz. Naturf. Ges. 54, Abh. Nr. 1, 1917.

[5]) E. SCHWEIDLER, Wiener Ber. 127, 953. 1918.

[6]) W. H. BRAGG und R. D. KLEEMAN, Phil. Mag. (6) 11, 466. 1906; W. H. BRAGG, Phil. Mag. 11, 617. 1906; R. D. KLEEMAN, Phil. Mag. 12, 273. 1906.

[7]) M. MOULIN, C. R. 148, 1757. 1909; Ann. chim. phys. 21, 550. 1910; 22, 26. 1911.

stärken zur Sättigung ausreichen als bei longitudinalem Feld (∥ Strahlenbahn). Analog sind die Ergebnisse von WELLISCH und WOODROW[1]) und von REGENER[2]). Dagegen schließen WHEELOCK[3]), OGDEN[4]) und RÜMELIN[5]) aus ihren Versuchen, daß die Langevinsche Theorie der Säulenionisierung nicht vollkommen zur Erklärung der Abweichungen ausreiche und daß somit daneben eine anfängliche Wiedervereinigung im Sinne BRAGGS anzunehmen sei.

Eine ausführlichere Diskussion über die Charakteristik des Stromes bei inhomogener säulenförmiger Ionisierung findet sich bei JAFFÉ[6]), der zugleich nachweist, daß ihr Einfluß sich in geringerem Grade auch bei Ionisierung durch β- und γ-Strahlen bemerkbar macht (vgl. hierüber auch Kap. VI § 6).

§ 6. Ionenvernichtung durch Adsorption an Kernen und Wiedervereinigung mit langsamen Ionen.

Wie schon erwähnt wurde (S. 33), ergaben luftelektrische Messungen keine Übereinstimmung in der Zahl der Ionen, die entsprechend der Gleichung $q = \alpha n_\infty^2$ aus der natürlichen Ionisierungsstärke und dem normalen Wiedervereinigungskoeffizienten berechnet oder direkt experimentell nach den in Kapitel IV behandelten Methoden bestimmt wurde; die beobachtete Zahl ist weitaus kleiner als die berechnete.

Bereits EBERT und KURZ[7]) führten dies darauf zurück, daß ein Teil der erzeugten Ionen durch Anlagerung an die — in der freien Atmosphäre oft sehr zahlreichen — langsamen Ionen verloren gehe. Die komplizierten Gesetze über die Vernichtung der normalen Ionen durch ihre Umbildung in langsame Ionen bei der Anlagerung an Adsorptionskerne und durch Wiedervereinigung mit diesen, falls sie entgegengesetzte Ladung besitzen, wurden dann von BARUS[8]), MC CLELLAND und KENNEDY[9]),

---

[1]) E. M. WELLISCH, Trans. Roy. Soc. London (A) 209, 249. 1909; Phil. Mag. (6) 19, 201. 1910; E. M. Wellisch und J. W. WOODROW, Phil. Mag. (6) 26, 511. 1913.

[2]) E. REGENER, Verh. d. D. Phys. Ges. 13, 1065. 1911.

[3]) F. E. WHEELOCK, Amer. Journ. of Science (4) 30, 233. 1910.

[4]) H. OGDEN, Phil. Mag. (6) 26, 991. 1913.

[5]) G. RÜMELIN, Ann. d. Phys. (4) 43, 821. 1913.

[6]) G. JAFFÉ, Ann. d. Phys. 42, 303. 1913.

[7]) K. KURZ, Phys. ZS. 10, 834. 1909; H. EBERT, loco cit. in der anschließenden Diskussion.

[8]) C. BARUS, Ann. d. Phys. (4) 24, 225. 1907.

[9]) J. A. MC CLELLAND und H. KENNEDY, Proc. Roy. Irish Acad. (A) 30, 72. 1913; Le Rad. 10, 392. 1913.

SCHWEIDLER[1]), NOLAN, ENRIGHT, BOYLAN und DE SACHY[2]), POWER[3]), SCHLENCK[4]) und HESS[5]) genauer formuliert und bezüglich der darin auftretenden Konstanten experimentell untersucht.

In einem Gase, das derartige ionenadsorbierende Kerne enthält, sind dann fünf Arten von Teilchen neben den Molekeln zu unterscheiden: positive und negative normale Ionen, positive und negative langsame Ionen und ungeladene Kerne; die Anzahl dieser Teilchen in der Volumeinheit sei in derselben Reihenfolge mit n_1, n_2, k_1, k_2 und k_0 bezeichnet und $k_1 + k_2 + k_0 = K$ gesetzt.

Analog dem Koeffizienten α für die Wiedervereinigung zwischen normalen Ionen sind dann noch die Größen γ, δ, ε einzuführen, die der Wiedervereinigung zwischen normalen und langsamen Ionen (γ), der Vereinigung normaler Ionen und ungeladener Kerne zu langsamen Ionen (δ) und der Wiedervereinigung der langsamen Ionen untereinander (ε) entsprechen.

Wie sich unter einigen vereinfachenden Annahmen zeigen läßt (vgl. die ausführlichere Darstellung in Kap. IV § 1), ist dann im stationären Zustand:

$$n_1 = n_2 = n; \; k_1 = k_2 = k = \frac{\delta}{\gamma} k_0$$

und es gelten die Gleichungen:

$$\begin{aligned} q &= \alpha n^2 + 2\gamma n k \\ &= \alpha n^2 + 2\delta n k_0 \\ &= \alpha n^2 + \frac{2\gamma\delta}{\gamma + 2\delta} n K. \end{aligned}$$

Ist n klein gegen k (bei schwacher, z. B. natürlicher Ionisierung und kernreicher Luft), so kann das Glied αn^2 vernachlässigt werden und es gilt dann näherungsweise die sogenannte „lineare Wiedervereinigungsgleichung“[6])

$$q = \beta' n$$

wobei
$$\beta' = 2\gamma k = 2\delta k_0 = \frac{2\gamma\delta}{\gamma + 2\delta} K.$$

---

[1]) E. SCHWEIDLER, Wien. Ber. **127**, 953. 1918; **128**, 947. 1919; **133**, 23. 1924.

[2]) J. J. NOLAN und J. ENRIGHT, Proc. Roy. Irish Acad. **36**, 93. 1923; J. J. NOLAN, R. K. BOYLAN und G. P. DE SACHY, Proc. Roy. Irish Acad. **37**, 1, 1925; J. J. NOLAN und G. P. DE SACHY, Proc. Roy. Irish Acad. **37**, 71. 1927.

[3]) A. D. POWER, Journ. Franklin Inst. **196**, 327. 1923.

[4]) W. SCHLENCK, Wiener Ber. **133**, 28. 1924.

[5]) V. F. HESS, Wiener Ber. **136**, 603. 1927; Phys. ZS. **28**, 882. 1927.

[6]) E. SCHWEIDLER, Wiener Ber. **127**, 953. 1918; **128**, 947. 1919; **133**, 23. 1924.

Diese als „Verschwindungskonstante" bzeichnete Größe ist also proportional der Zahl der vorhandenen Kerne bzw. langsamen Ionen. Bei SCHWEIDLERS[1]) Versuchen, die nach der unter c 1 in § 3 dieses Kapitels besprochenen Mc Clungschen Methode (Bestimmung des Sättigungsstromes und der im stationären Zustand vorhandenen Ionenzahl unter Berücksichtigung der dort erwähnten Korrektionsglieder) ausgeführt wurden, ergaben sich unter verschiedenen Bedingungen für β' Werte, die zwischen $12 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{sec}^{-1}$ und $98 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{sec}^{-1}$ lagen; ähnliche Werte ($10^3 \beta' = 30$ bis 150) fanden SCHLENCK[1]) und HESS[2]), etwas kleinere ($10^3 \beta' = 6$) POWER[3]).

Das Reziproke der Größe β' kann wieder als mittlere Lebensdauer der normalen Ionen bezeichnet werden.

Betreffs der Konstanten γ, δ, ε läßt sich theoretisch aus der Langevinschen Beziehung zwischen Wiedervereinigungskoeffizient und Ionenbeweglichkeit voraussehen, daß γ und δ etwa von gleicher Größenordnung wie α, dagegen ε sehr klein sein müsse. Die Messungen von NOLAN, BOYLAN und DE SACHY[4]) führten auf die Werte:

$$\gamma = 9{,}7 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm^3/sec} = \text{rund } 10^{-5},$$
$$\delta = 7{,}6 \cdot 10^{-6} \quad ,,$$
$$\varepsilon = \mathrm{ca} \cdot 10^{-9} \quad ,,$$

und daher $$\mathrm{k}/\mathrm{k}_0 = \frac{\delta}{\gamma} = 0{,}78.$$

Eine noch genauere Untersuchung der genannten Autoren führte noch zu einer Unterscheidung zwischen den Werten der Wiedervereinigungskoeffizienten, die für die Wechselwirkung positiver und negativer normaler Ionen mit den Kernen gelten und ergab die Zahlenwerte:

$$\gamma(\mathrm{n}_1, \mathrm{k}_2) = 8{,}7 \cdot 10^{-6} \qquad \delta(\mathrm{n}_1, \mathrm{k}_0) = 6{,}8 \cdot 10^{-6}$$
$$\gamma(\mathrm{n}_2, \mathrm{k}_1) = 9{,}7 \cdot 10^{-6} \qquad \delta(\mathrm{n}_2, \mathrm{k}_0) = 7{,}6 \cdot 10^{-6}$$

Aus diesen numerischen Werten ergibt sich, daß die oben angeführten Werte von β' Werten von $\mathrm{k} = 300$ bis $\mathrm{k} = 7500$ bzw. von $\mathrm{K} = 2\mathrm{k} + \mathrm{k}_0 = 1000$ bis 23000 entsprechen. Tatsächlich fand SCHLENCK, der gleichzeitig mittels des Aitkenschen Zählers die Kondensationskerne zählte, die Gesamtzahl K im Minimum < 10000, im Maximum > 30000.

---

[1]) W. SCHLENCK, Wiener Ber. **133**, 28. 1924.

[2]) V. F. HESS, Wiener Ber. **136**, 603. 1927; Phys. ZS. **28**, 882. 1927.

[3]) A. D. POWER, Journ. Franklin Inst. **196**, 327. 1923.

[4]) J. J. NOLAN und J. ENRIGHT, Proc. Roy. Irish Acad. **36**, 93. 1923; J. J. NOLAN, R. K. BOYLAN und G. P. de SACHY, Proc. Roy. Irish Acad. **37**, 1. 1925; J. J. NOLAN und G. P. de SACHY, Proc. Roy. Irish Acad. **37**, 71. 1927.

§ 7. Ionenvernichtung durch Adsorption und Diffusion.

Wenn ein Gas von festen oder flüssigen Leitern begrenzt ist, so unterliegen die in der Nähe der Grenzfläche befindlichen Ionen (genauer: diejenigen Ionen, deren Abstand von der Grenzfläche nicht groß gegen den mittleren Abstand der Ionen voneinander ist) einer elektrostatischen Kraft, die von der an der Wand erzeugten Influenzladung herrührt, also durch die Kraft des „elektrischen Bildes" des Ions ersetzt werden kann und daher als „Bildkraft" bezeichnet wird. Daneben wurden bisweilen auch noch spezifische „Kontaktkräfte" zwischen den Molekeln der Wand und den Ionen angenommen (EBERT[1]); vgl. dort auch Angaben der älteren Literatur).

Die der Bildkraft entsprechende Feldstärke ist im Abstand x von der Wand durch $\mathfrak{E} = \frac{e}{4x^2}$ gegeben, daher die zur Wand hin gerichtete Geschwindigkeit des Ions durch $u = \frac{ev}{4x^2}$, wenn v die Beweglichkeit bezeichnet. Daraus ergibt sich weiter die Zeit τ, innerhalb welcher ein Ion aus der Distanz x bis an die Wand kommt, zu

$$\tau = \frac{4}{3ev} x^3$$

Unter der Voraussetzung, daß $v = 1$ cm²/Volt·sec sei (Größenordnung für Luft normaler Dichte), erhält man so z. B. die numerischen Werte:

$$x = 0{,}1;\ 0{,}05;\ 0{,}01;\quad 0{,}001 \text{ mm},$$
$$\tau = 9{,}2;\ 1{,}15;\ 0{,}0092;\ 9\cdot 10^{-6} \text{ sec}.$$

Binnen etwa 1 sec werden also alle Ionen, deren Distanz $x \leq 0{,}05$ mm ist, ausgeschieden und ihre Ladung von der Wand „adsorbiert". Infolge dieser Entionisierung der Grenzschichten des Gases entsteht ein Gefälle der Ionendichte in der Richtung zur Wand hin und daraus weiter ein Diffusionsstrom in derselben Richtung, dessen Stärke gegeben ist durch $-D\frac{dn}{dx}$, wobei D den Diffusionskoeffizienten der betreffenden Ionengattung darstellt (vgl. Kap. V § 5; über den stationären Zustand der Ionenverteilung, der sich durch die gleichzeitige Wirkung eines Ionisators, der Wiedervereinigung und dieses Diffusionsstromes herstellt, siehe Kap. IV, § 1, b).

---

[1]) H. EBERT, Jahrb. Rad. u. El. 3, 61. 1905.

VIERTES KAPITEL.

Ionenzahl.

§ 1. Theorie der Ionenzahl im stationären Zustand.

Es werde vorausgesetzt, daß ein Gas in einem Gefäß mit leitenden Wänden vom Volumen V der Wirkung eines Ionisators unterworfen werde, der die räumlich und zeitlich konstante Ionisierungsstärke q besitze.

a) Ionenzahl bei Nichtberücksichtigung der Diffusion und der Adsorptionskerne und langsamen Ionen.

In diesem Falle geht der Gleichgewichtszustand aus dem Zusammenwirken von Ionisierung und Wiedervereinigung zwischen normalen Ionen hervor und es gelten die bereits S. 25 besprochenen Gleichungen; im stationären Zustande wird $n_\infty = \sqrt{\frac{q}{\alpha}}$; wie ebenfalls bereits erwähnt, kann die Größe $\frac{1}{\sqrt{q\,\alpha}}$, die von der Dimension einer Zeit ist, als „mittlere Lebensdauer" der Ionen bezeichnet werden.

b) Ionenzahl bei Berücksichtigung der Diffusion.

Wie in Kapitel III § 7 ausgeführt wurde, wird durch die Adsorption der Ionen an den Gefäßwänden die unmittelbar anliegende Schichte entionisiert. Im stationären Zustande stellt sich eine Ionenverteilung her, bei der die Ionenzahl vom Innern gegen die Wand hin abnimmt und ein gleichgerichteter Diffusionsstrom der Ionen beiderlei Vorzeichens vorhanden ist. Bezeichnet x den Abstand eines Punktes von der Wand, so ist $n = 0$ für $x = 0$ und wächst (in unendlich großen Gefäßen) mit wachsendem x asymptotisch auf $n_\infty = \sqrt{\frac{q}{\alpha}}$. Die Bestimmung der Funktion $n = f(x)$ in diesem Falle — bei Voraussetzung gleicher Werte für die Diffusionskoeffizienten D der positiven und der negativen Ionen — wurde von LANGEVIN[1]) für einen von zwei parallelen Platten (Distanz a) begrenzten Gasraum, von SCHWEIDLER[2]) in vereinfachter Form für ein praktisch unendlich großes Gefäß behandelt.

Allgemein gilt im stationären Zustande die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + q - \alpha n^2 = 0.$$

[1]) P. LANGEVIN, Journ. de phys. (4) 4, 322. 1905.

[2]) E. SCHWEIDLER, Wiener Ber. 127, 953. 1918.

Die Größe $\sqrt[4]{\frac{D^2}{\alpha q}}$ ist von der Dimension einer Länge und werde mit l bezeichnet; sie ist abhängig von q und zwar der vierten Wurzel umgekehrt proportional. Unter der Einsetzung der numerischen Werte: $\alpha = 1{,}6 \cdot 10^{-6}$ cm³/sec und D = 0,036 cm²/sec (Mittelwert für positive und negative Ionen bei Atmosphärendruck, vgl. Kap. V § 5) erhält man:

$$\begin{array}{l} q = 1;\ 10;\ 160;\ 810;\ 10^4;\ 10^6\ \mathrm{I}, \\ l = 5{,}33;\ 3{,}00;\ 1{,}50;\ 1{,}00;\ 0{,}53;\ 0{,}17\ \mathrm{cm}. \end{array}$$

Führt man in die obige Differentialgleichung durch Substitution die neuen (dimensionslosen) Variablen ein: $\xi = \frac{x}{l}$ und $\eta = 1 - \frac{n}{n_\infty}$, wobei ξ nach Langevin als „reduzierter" Abstand bezeichnet wird und η das relative Ionendefizit bedeutet, so vereinfacht sie sich in:

$$\frac{d^2 \eta}{d \xi^2} = 2\eta - \eta^2$$

mit den Grenzbedingungen: $\xi = 0$; $\eta = 1$ und $\xi = \infty$; $\eta = \frac{d\eta}{d\xi} = 0$.

Nach Integration erhält man $\xi = f(\eta)$ in der folgenden, für numerische Rechnungen bequemen Form (mit briggischen Logarithmen):

$$\xi = 1{,}6282\ [\log(1 + \sqrt{1 - \eta/3}) - \log(1 - \sqrt{1 - \eta/3} - 0{,}955600]$$

und daraus die Tabelle:

η	ξ	η	ξ
$\eta = 1{,}0$	$\xi = 0{,}000$	$\eta = 0{,}2$	$\xi = 1{,}250$
$\eta = 0{,}9$	$\xi = 0{,}092$	$\eta = 0{,}1$	$\xi = 1{,}752$
$\eta = 0{,}8$	$\xi = 0{,}188$	$\eta = 0{,}06$	$\xi = 2{,}184$
$\eta = 0{,}7$	$\xi = 0{,}297$	$\eta = 0{,}01$	$\xi = 3{,}392$
$\eta = 0{,}6$	$\xi = 0{,}421$	$\eta = 0{,}003$	$\xi = 4{,}309$
$\eta = 0{,}5$	$\xi = 0{,}562$	$\eta = 0{,}001$	$\xi = 5{,}004$
$\eta = 0{,}4$	$\xi = 0{,}734$	$\eta = 3 \cdot 10^{-4}$	$\xi = 5{,}5$
$\eta = 0{,}3$	$\xi = 0{,}950$	$\eta = 0$	$\xi = \infty$

Es ist also z. B. in der Distanz x = 0,562 l die Ionenzahl auf die Hälfte, in der Distanz x = 3,392 l auf 99 % usw. erniedrigt.

Das Integral $\int_0^\infty \eta\, d\xi$ ergibt sich zu $\sqrt{\frac{2}{3}} = 0{,}816\ldots$ Ist daher ein Gefäß praktisch unendlich groß, d. h. seine Lineardimensionen groß gegen l, so ist das gesamte Ionendefizit infolge der Diffusion gegeben durch 0,816 l·F, wenn F die Oberfläche bezeichnet.

Kompliziertere Formeln, in denen elliptische Integrale auftreten, ergeben sich in dem von LANGEVIN[1]) behandelten Falle des Gasraumes zwischen zwei Platten in der Distanz 2a, wenn a nicht groß gegen l ist, also der normale Ionisationszustand auch in der Mitte nicht erreicht wird. Ist aber $a \ll l$, so vereinfacht sich die Berechnung wieder, da dann der Ionenverlust durch Wiedervereinigung vernachlässigt werden kann und die Differentialgleichung auf S. 39 nach THOMSON[2]) übergeht in

$$D \frac{d^2 n}{d x^2} + q = 0$$

woraus dann folgt:

$$n(x) = \frac{q}{2D}(a^2 - x^2) \quad \text{und} \quad N = \int_{-a}^{+a} n(x)\, dx = \frac{2}{3} \frac{q a^3}{D}$$

oder $\bar{n} = \frac{N}{2a} = \frac{q a^2}{3 D}$.

c) Ionenzahl bei Anwesenheit von Adsorptionskernen[3]).

Es seien in einem Gase K Adsorptionskerne in der Volumeinheit gleichförmig verteilt und eine konstante Ionisierungsstärke q vorhanden. Es findet dann durch Anlagerung der normalen Ionen an diese Kerne eine Bildung von langsamen Ionen (vgl. S. 6) und durch Wiedervereinigung dieser mit entgegengesetzt geladenen Ionen wieder eine Rückbildung zu ungeladenen Kernen statt. Im stationären Zustande werde die Zahl der Teilchen pro Volumeinheit bezeichnet mit n_1 für positive normale Ionen, n_2 für negative normale Ionen, k_1 für positive langsame Ionen, k_2 für negative langsame Ionen und k_0 für ungeladene Kerne. Unter Einführung der bereits S. 36 genannten Koeffizienten der Wiedervereinigung:

$\alpha(n_1, n_2)$; $\gamma(n_1, k_2$ oder $n_2, k_1)$; $\delta(n_1, k_0$ oder $n_2, k_0)$ und $\varepsilon(k_1, k_2)$,

die durch die eingeklammerten Ausdrücke in ihrer Bedeutung gekennzeichnet sind und deren Zahlenwerte bereits auf S. 37 angegeben wurden, erhält man fünf Gleichungen (wobei wegen der Kleinheit des Koeffizienten ε die entsprechenden Glieder bereits vernachlässigt sind):

---

[1]) P. LANGEVIN, Journ. de phys. (4) 4, 322. 1905.

[2]) J. J. THOMSON, Conduction of electricity through gases, S. 21, 1903.

[3]) C. BARUS, Ann. d. Phys. (4) 24, 225. 1907. P. LANGEVIN, Bull. Soc. Franc. de Phys. Nr. 230, 1905. E. SCHWEIDLER, Wiener Ber. 128, 947. 1919. J. J. NOLAN, R. K. BOYLAN und G. P. DE SACHY, Proc. Roy. Irish Acad. 37, (A) 1. 1925.

$$(1)\qquad \frac{d n_1}{d t} = 0 = q - \alpha n_1 n_2 - \gamma n_1 k_2 - \delta n_1 k_0$$

$$(2)\qquad \frac{d n_2}{d t} = 0 = q - \alpha n_1 n_2 - \gamma n_2 k_1 - \delta n_2 k_0$$

$$(3)\qquad \frac{d k_0}{d t} = 0 = \gamma n_1 k_2 + \gamma n_2 k_1 - \delta (n_1 + n_2) k_0$$

$$(4)\qquad \frac{d k_1}{d t} = 0 = \delta n_1 k_0 - \gamma n_2 k_1$$

$$(5)\qquad \frac{d k_2}{d t} = 0 = \delta n_2 k_0 - \gamma n_1 k_2$$

Von diesen fünf Gleichungen sind nur drei als unabhängige zu betrachten, zwei andere folgen daraus (z. B. (1), (4), (5) unabhängig, (2) und (3) daraus ableitbar). Zu den drei unabhängigen Gleichungen treten aber noch zwei weitere:

$$(6)\qquad k_0 + k_1 + k_2 = K,$$

$$(7)\qquad (n_1 - n_2) e + (k_1 - k_2) e = Q,$$

von denen (6) die Konstanz der gesamten Kernzahl K, (7) die Konstanz der gesamten elektrischen Ladung Q (bei Vernachlässigung der Abscheidung von Ladungsträgern an die Wand) aussagt. Es sind also fünf unabhängige Gleichungen zur Bestimmung der fünf Unbekannten $n_1 \ldots k_2$ gegeben; doch ist im allgemeinen Falle das Resultat durch ziemlich verwickelte Ausdrücke dargestellt. Es sei daher nur die allgemeingültige Gleichung (8) angeführt, die sich aus (4) und (5) leicht ableiten läßt:

$$(8)\qquad \frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2$$

Eine wesentliche Vereinfachung tritt aber ein, wenn in Gleichung (7) die Gesamtladung $Q = 0$, d. h. wenn ein ursprünglich raumladungsfreies Gas mit Kernen ionisiert wird. In diesem Falle muß $n_1 = n_2 = n$; $k_1 = k_2 = k$ sein, wie aus (7) und (8) unmittelbar folgt, und man erhält dann aus den Gleichungen (1), (4), (7):

$$(10)\qquad k_0 = \frac{\gamma}{\gamma + 2\delta} K$$

$$(11)\qquad k_1 = k_2 = k = \frac{\delta}{\gamma + 2\delta} K = \frac{\delta}{\gamma} k_0$$

$$(12)\qquad q - \alpha n^2 - 2\delta k_0 = 0$$

oder (12a)
$$n = \frac{\delta}{\alpha} k_0 \left[\sqrt{1 + \frac{\alpha q}{\delta^2 k_0^2}} - 1 \right]$$

Im Spezialfall, wenn $\frac{\alpha q}{\delta^2 k_0^2} \ll 1$, wird

(12b)
$$n = \frac{q}{2 \delta k_0}.$$

§ 2. Methoden der Messung der Ionenzahl.

Die Zahl der in einem bekannten Gasvolumen enthaltenen Ionen bestimmten Vorzeichens wird experimentell ermittelt, indem man zunächst das Gas durch hinreichend lange Einwirkung des Ionisators bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes in seinen stationären Zustand bringt (über die dazu erforderlichen Zeiten vgl. die Formeln auf S. 25) und dann durch vorübergehende (kurzdauernde) Einschaltung eines starken Feldes alle positiven oder negativen Ionen an die isolierte und mit einem Elektrometer verbundene Elektrode des Meßgefäßes treibt, so daß $Q = neV$ die vom isolierten System aufgenommene Ladung darstellt. Bei der praktischen Ausführung sind zwei Methoden zu unterscheiden, je nachdem die Entionisierung an der im Gefäß ruhenden Gasfüllung oder an einem den Meßkondensator durchsetzenden Gasstrom erfolgt.

a) Entionisierung des ruhenden Gasinhaltes.

Für die Anbringung der später zu besprechenden Korrektionen sowie für die Wahl möglichst günstiger Versuchsbedingungen ist es zunächst zweckmäßig die Entionisierungsdauer τ zu bestimmen, d. i. die Zeit, in welcher nach Anlegen des elektrischen Feldes auch die von der isolierten Elektrode am weitesten abstehenden Ionen an diese geführt werden. Hat z. B. das Meßgefäß die Form eines ebenen Kondensators mit der Plattendistanz d, so ist $\mathfrak{E}v$ die Geschwindigkeit der Ionen im Feld ($\mathfrak{E}$ = Feldstärke, v = Beweglichkeit der Ionen) und daher

$$\tau = \frac{d}{\mathfrak{E} \cdot v} = \frac{d^2}{E \cdot v}$$

wenn man statt der Feldstärke die angelegte Spannung $E = \mathfrak{E} \cdot d$ einführt. Die Entionisierungsdauer ist also dem Quadrat der Plattendistanz direkt, der Spannung und der Beweglichkeit umgekehrt pro-

portional. In analoger Weise findet man für einen Zylinderkondensator mit den Radien a und A:

$$\tau = \frac{A^2 - a^2}{2 E v} \log \text{nat} \frac{A}{a}.$$

Wenn die geometrischen Verhältnisse im Kondensator nicht hinreichend einfach sein sollten oder die Beweglichkeit der Ionen unbekannt bleibt, kann τ auch empirisch bestimmt werden, indem man unter sonst gleichen Bedingungen die Zeitdauer Δ der Einschaltung des Feldes in Vorversuchen variiert und so lange steigert, bis die korrigierte (siehe unten) abgeschiedene Ladung nicht mehr anwächst. Bei der endgültigen Ausführung der Messung soll die „Expositionsdauer" Δ jedenfalls $\geq \tau$ sein, aber den Wert von τ nicht unnötig stark übertreffen, um das Korrektionsglied klein zu erhalten.

In der Regel würde das plötzliche Anlegen der (großen) Spannung E an die vorher geerdete äußere Elektrode des Meßgefäßes auf der mit dem Elektrometer verbundenen isolierten inneren Elektrode eine Influenzladung erzeugen, welche den Meßbereich des Elektrometers überschreitet. Um diesen stoßartigen Ausschlag zu vermeiden, kann man das mit dem Elektrometer verbundene System zunächst geerdet lassen und erst nach einer sehr kurzen Zeit δ isolieren, wobei unter Anwendung eines Pendelunterbrechers oder einer ähnlichen Vorrichtung die beiden Kontakte (Einschalten von E, Aufhebung der Erdung) automatisch erfolgen und δ genau bestimmbar ist. Die in der Zeit δ abgefangene, aber nicht mitgemessene Ladung ist dann natürlich als — nicht sehr sicher bestimmbares — Korrektionsglied zu berücksichtigen. Zuverlässiger ist die von SWANN eingeführte Methode, die allerdings die Empfindlichkeit der Anordnung herabsetzt und größere Spannung erfordert, einen Kompensations-Hilfskondensator anzuschalten. Die äußere Elektrode des Meßkondensators MK (siehe Fig. 4) und die äußere Belegung des Hilfskondensators HK sind durch einen großen Widerstand R verbunden, der durch eine Erdleitung in zwei willkürlich variable Stücke R_1 und R_2 geteilt wird. An die Enden des Wider-

Fig. 4. Kompensationsschaltung zur Vermeidung von Influenzstörungen.

tandes werden mittels des Schalters S die Zuleitungen der Batterie Spannung E) angelegt, so daß die äußere Belegung von MK das Potential $\pm E \frac{R_1}{R}$, die von HK das Potential $\mp E \frac{R_2}{R}$ annimmt. Bezeichnen c_1 und c_2 die Influenzierungskoeffizienten der beiden Kondensatoren, o ist die am isolierten System erzeugte Influenzladung

$$Q_i = \pm \frac{E}{R} (c_1 R_1 - c_2 R_2).$$

Durch passende, am einfachsten durch Probieren erfolgende Ableichung von R_1 und R_2 wird $Q_i = 0$ gemacht. Ist c_2 groß gegen c_1, o wird die zur Kompensation notwendige Spannung $E_2 = E \frac{R_2}{R}$ klein, ber die Gesamtkapazität des isolierten Systemes groß und daher ie Ladungsempfindlichkeit der Anordnung klein; ist c_2 klein gegen c_1, ɔ bleibt die Empfindlichkeit praktisch unverändert, aber der Hauptteil er verfügbaren Spannung E entfällt auf die Hilfsspannung E_2. In er Regel dürfte gleiche Größenordnung von c_1 und c_2 das Vorteilafteste sein. (Die gleiche Anordnung ist auch geeignet, bei Messung on Dauerströmen in ionisierten Gasen die unvermeidlichen Schwanungen in der Spannung der Stromquelle und die daraus folgenden nfluenzstörungen unschädlich zu machen.)

An dem unmittelbar erhaltenen Resultate Q für die abgeschiedene adung sind noch Korrektionen anzubringen (vgl. S. 28). Allgeein gilt:

$$N = A - P + W + N_1,$$

vorin N die im gesamten Meßraum ursprünglich ($t = 0$) vorhandene nzahl von Ionen, $A = \frac{Q}{e}$ die Zahl der abgeschiedenen Ionen, P die ahl der innerhalb der Zeit Δ nacherzeugten, W die der inzwischen urch Wiedervereinigung verloren gegangenen und N_1 die Zahl der chließlich zurückbleibenden Ionen bezeichnet. Bei hinreichend starken eldern wird zwar N_1 klein gegen N, aber nicht vollkommen zu vernachissigen sein. Das Verhältnis $\frac{N_1}{N}$ läßt sich empirisch ermitteln, indem ıan einerseits bei sehr kleiner Spannung E' den noch dem „Ohmschen ereiche" (vgl. S. 8) zugehörigen Dauerstrom I' mißt und daraus en Leitwert des Gases $L' = \frac{I'}{E'}$ bestimmt, andererseits bei dauernder Virkung der zur Entionisierung verwendeten Spannung E_1 den zuehörigen nahezu gesättigten Strom I_1 mißt und analog den Quotienten

$L_1 = \frac{I_1}{E_1}$ bildet. Das Verhältnis der Leitwerte gibt somit auch das Verhältnis der Ionenzahlen an, also $\frac{N_1}{N} = \frac{L_1}{L'}$.

Die Zahl P läßt sich ebenfalls aus dem Sättigungsstrome I_1 ableiten, da $Pe = qeV\Delta = I_1\Delta$ ist. Es ist daraus ersichtlich, daß es günstig ist, die Expositionsdauer Δ (und daher die Entionisierungsdauer τ) klein zu wählen, also große Spannung anzuwenden, was zugleich beide Korrektionsglieder P und N_1 klein macht. Bezüglich des Gliedes W ist zu ersehen, daß bei einem ebenen Kondensator das Volum, welches Ionen beiderlei Vorzeichens in der ursprünglichen Konzentration $n = \frac{N}{V}$ enthält, beim Gegeneinanderwandern der Ionen vom Werte V innerhalb der Zeit $\frac{\tau}{2}$ auf Null sinkt, also $V_t = V\left(1 - \frac{2t}{\tau}\right)$ ist; somit wird

$$W = \int_0^{\frac{\tau}{2}} \alpha n^2 \cdot V_t \, dt = \alpha n^2 V \frac{\tau}{4} = \frac{qV\tau}{4} = \frac{I_1 \tau}{4e}$$

und daher W beträchtlich kleiner als P. Angenähert kann dieser Wert auch für nicht ebene Kondensatorformen angewandt werden.

Numerische Berechnung zeigt, daß die Summe der Korrektionsglieder leicht einige Prozente erreichen kann.

Wird nicht mit Kompensationskondensator sondern mit der oben erwähnten automatischen Isolierung nach Ablauf der Zeit δ gearbeitet, so ist die innerhalb der Zeit δ abgeschiedene Zahl der Ionen als weiteres Korrektionsglied hinzuzuzählen.

Anwendungen dieser Methode der Entionisierung eines ruhenden Gases sind bereits in Kapitel III § 3 bei der Bestimmung des Wiedervereinigungskoeffizienten besprochen worden.

b) Entionisierung strömender Gase.

Dieses Verfahren wurde zuerst von EBERT[1]) zu luftelektrischen Bestimmungen (Ionenzahl in der freien Atmosphäre) ausgebildet und seither oftmals verwendet (vgl. Beitrag „Luftelektrizität). Das ursprünglich als „Elektronenaspirationsapparat“ bezeichnete In-

[1]) H. EBERT, Phys. ZS. 2, 662. 1901; Arch. scienc. phys. nat. (4) 12, 97. 1901; Illustr. aeronaut. Mitt. 6, 178. 1902; Verh. d. D. Phys. Ges. 7, 35. 1905. Über eine verbesserte Type siehe bei W. F. G. SWANN, Terr. Magn. 19, 171. 1914.

strument wird jetzt gewöhnlich „Ionenaspirator“ oder „Ionenzähler“ genannt.

Im Prinzip ist es ein Zylinderkondensator, durch den mittels eines durch ein Uhrwerk getriebenen Aspirators Luft gesaugt wird und dessen innere geladene Elektrode mit einem Elektrometer (Blättchenelektrometer bei älteren, Wulfsches Zweifadenelektrometer bei neueren Typen) verbunden ist, während die äußere Elektrode geerdet ist. Es bezeichne wieder A den äußeren, a den inneren Radius, l die Länge der inneren Elektrode, u die Geschwindigkeit des Gasstromes und $\Phi = (A^2 - a^2)\,\pi u$ die sogenannte „Fördermenge“, d. i. das pro Zeiteinheit durchgesaugte Gasvolumen. Bei den neueren Formen wird Φ durch ein eingebautes geeichtes Anemometer unmittelbar abgelesen und ist derart gewählt, daß die Luftgeschwindigkeit von der Größenordnung 1 m/sec ist.

Wie früher (vgl. S. 44) ist $\tau = \frac{A^2 - a^2}{2\,E\,v} \log\text{nat} \frac{A}{a}$ die Zeit, welche die am äußersten Rande ($r = A$) eintretenden Ionen brauchen, um bis an die Innenelektrode ($r = a$) zu gelangen. Die Bedingung dafür, daß alle eintretenden und parabolische Bahnen beschreibenden Ionen entgegengesetzten Ladungsvorzeichens von der Innenelektrode abgefangen werden, ist daher, weil $\frac{l}{u}$ die Dauer des Vorbeiströmens ist:

$$\tau \leqq \frac{l}{u} \quad \text{oder} \quad u \leqq \frac{2\,E\,v\,l}{(A^2 - a^2) \log\text{nat} \frac{A}{a}}.$$

Bei gegebenen Dimensionen und Strömungsgeschwindigkeiten ist daher dieser Ungleichung entsprechend die Spannung E zu wählen.

Fig. 5. Schema des Ebertschen Ionenzählers.

Ist die obige Bedingung erfüllt, so ist die in der Zeit t abgeschiedene Ladung

$$Q = (A^2 - a^2)\,\pi\,u\,n\,e\,t = \Phi\,n\,e\,t$$

Bei den üblichen Apparatdimensionen genügt eine Spannung von etwa 100 Volt, alle Ionen abzufangen, deren Beweglichkeit $v > 0{,}1\ \text{cm}^2/\text{Volt}\cdot\text{sec}$ ist.

Bezeichnet v_{min} die kleinste Ionenbeweglichkeit, die der Bedingung für vollständiges Abfangen entspricht, so werden Ionen mit $v < v_{min}$ nur zum Teil abgefangen und zwar zeigt eine einfache Rechnung, daß dann von jeder Sorte der minder beweglichen Ionen der Bruchteil $\frac{v}{v_{min}}$ abgefangen wird.

Bei allen Messungen (insbesondere auf luftelektrischem Gebiet), wo von vornherein ein Gas mit Ionen sehr verschiedener Beweglichkeitsgrade angesaugt wird, gibt daher das Resultat weder die Gesamtzahl aller Ionen noch die Zahl derjenigen, die einem bestimmten Beweglichkeitsbereich angehören, sondern einen Mittelwert.

Als Korrektionsglied wird gewöhnlich — in nicht ganz exakter Weise, aber in Anbetracht der geringen Größe mit praktisch meist ausreichender Genauigkeit — vom unmittelbar beobachteten Wert Q der abgegebenen Ladung das Produkt $S \cdot t$ abgezogen, wobei S den Sättigungsstrom im Zylinderkondensator bei ruhender Luft, t die Zeitdauer der Aspiration ist. Bei Anwendung des Ebertschen Ionenzählers zu luftelektrischen Messungen erhöht sich dieses Korrektionsglied während der Messung infolge Abscheidung und Ansammlung der in der Luft enthaltenen Zerfallsprodukte der Emanationen an den Elektroden.

Auf dem gleichen Prinzipe wie Eberts Ionenzähler beruhende Registrieranordnungen wurden von Nordmann[1]) sowie von Langevin und Moulin[2]) angegeben.

c) Zählung langsamer Ionen.

Durch passende Wahl der Dimensionen und der Fördermenge kann der Ebertsche Ionenzähler so eingerichtet werden, daß er auch bei mäßiger Spannung sehr langsame Ionen ($v = 3 \cdot 10^{-4}$ cm^2/Volt·sec, vgl. S. 71) vollständig abfängt.

Auf diese Weise hat Langevin[3]) zuerst deren Anwesenheit in der freien Atmosphäre festgestellt. Numerische Auswertung der Formel auf S. 47 ergibt z. B., daß bei dem Langevinschen Apparate mit $A = 3{,}5$ cm, $a = 2{,}5$ cm, $l = 120$ cm und einer Luftgeschwindigkeit $u = 15$ cm/sec (entsprechend einer Fördermenge von 283 cm^3/sec) alle Ionen von der Beweglichkeit $\geq 3 \cdot 10^{-4}$ cm^2/Volt·sec abgefangen werden bei einer Spannung von 417 Volt.

---

[1]) C. Nordmann, C. R. 138, 1418, 1596. 1904; 140, 430. 1905; 141, 945. 1905.
[2]) P. Langevin und M. Moulin, C. R. 140, 303. 1905; Le Rad. 4, 218. 1907.
[3]) P. Langevin, C. R. 140, 232. 1905.

§ 3. Numerische Werte für natürliche und extreme Ionisation.

Die Zahl der in einem feldfreien Gase enthaltenen Ionen hängt nach den Ausführungen in § 1 dieses Kapitels sowohl von der Ionisierungsstärke als von Nebenbedingungen (Vorhandensein von Adsorptionskernen, Einfluß der Diffusion) ab und es können daher allgemeine Angaben nicht gemacht werden. Von Interesse für Experimentaluntersuchungen sind aber die natürlich vorkommende Ionisation sowie die Extremwerte, die sich praktisch erreichen lassen.

Die unter normalen Bedingungen infolge der natürlichen und in der Regel nicht vermeidbaren Ionisatoren sich einstellende Ionenzahl ist eines der fundamentalen luftelektrischen Elemente; unter Verweis auf den entpsrechenden Beitrag in Band XXV sei daher hier nur erwähnt, daß im Durchschnitt die Zahl der leichtbeweglichen Ionen in der freien Atmosphäre etwa 600 bis 800 pro cm^3 beträgt und daß im allgemeinen eine beträchtlich größere Zahl von schwerbeweglichen Ionen vorhanden ist (und zwar, wie bereits S. 37 besprochen wurde, von K Kernen je 30 % positiv und negativ geladene, während rund 40 % ungeladen sind).

Durch sorgfältige Reinigung eines Gases (Filtrieren, insbesondere aber durch „Kältereinigung") lassen sich die ursprünglich vorhandenen Adsorptionskerne entfernen, soweit sie nicht durch die Wirkung der natürlichen Ionisatoren neu erzeugt werden (vgl. hierüber LENARD und RAMSAUER[1]) sowie ANDRÉN[2])); dabei wird aber zugleich die Ionenvernichtung durch Umbildung in langsame Ionen und Wiedervereinigung mit solchen ausgeschaltet, so daß beim Zusammenwirken der minimalsten bisher beobachteten Ionisierungsstärke (vgl. S. 19) $q = 0{,}8$ und der Wiedervereinigung der normalen Ionen untereinander (mit $\alpha = 1{,}6 \cdot 10^{-6}$ cm^3/sec) wieder eine Ionisation gleicher Größenordnung ($n = 700$) resultiert. Dagegen kann bei Anwendung kleiner Gefäßdimensionen infolge des dann überragenden Einflusses der Diffusion (vgl. die Formel von THOMSON auf S. 41) die Ionenzahl stark herabgesetzt werden; z. B. ergibt sich nach dieser Formel bei $D = 0{,}036$, $q = 10$ und $a = 0{,}1$ cm der Wert $n_\infty = 0{,}93$ cm^{-3}.

Bezüglich der maximalen erreichbaren Ionisation kann man in diesem Falle mit der einfachen Wiedervereinigung rechnen und den Ionenverlust durch Adsorption an den Wänden und den Kernen vernachlässigen. Die auf S. 20 erwähnte mit 1 Curie in rund $^1/_4$ l Luft erreich-

[1]) P. LENARD und C. RAMSAUER, Heidelberg. Ber. 1910, Abh. Nr. 31 und 32; 1911, Abh. Nr. 16 und 24.

[2]) L. ANDRÉN, Ann. d. Phys. (4) 52, 1. 1917.

bare Ionisierungsstärke $q = 2{,}5 \cdot 10^{18}$ führt dann auf eine Ionenzahl $n_\infty = \sqrt{\frac{q}{\alpha}} = 4 \cdot 10^9\,\mathrm{cm}^{-3}$, d. h. es ist etwa der Bruchteil $1{,}5 \cdot 10^{-10}$ der vorhandenen Gasmolekeln in Ionen dissoziiert. Analog würde die mit Röntgenstrahlen erreichbare Ionisierungsstärke $q = 10^{10}$ eine stationäre Ionenzahl $n_\infty = 7{,}9 \cdot 10^7\,\mathrm{cm}^{-3}$ liefern.

Fünftes Kapitel.

Die Ionenbeweglichkeit.

§ 1. Einleitung.

Die „Beweglichkeit“ oder „spezifische Geschwindigkeit“ eines Ions ist definiert als mittlere Wanderungsgeschwindigkeit in einem elektrischen Felde von der Stärke 1, also durch die Gleichung: Wanderungsgeschwindigkeit $w = v \cdot \mathfrak{E}$.

Die Beweglichkeit v (bzw. v_1 für die positiven, v_2 für die negativen Ionen) ist also von der Dimension Geschwindigkeit/Feldstärke oder (Länge)^2/Potential · Zeit und wird je nach der Wahl des Maßsystemes in cm^2/Volt·sec oder cm^2/Ves·sec[1]) angegeben; im letzteren Falle ist also der numerische Wert von v das 300fache des in cm^2/Volt·sec angegebenen.

Tatsächlich besteht die Bewegung eines Ions in einem elektrischen Felde in der Übereinanderlagerung der thermischen Molekularbewegung und der beschleunigten Bewegung in der Richtung des Feldes zwischen je zwei Zusammenstößen. Voraussetzung der Anwendbarkeit des Begriffes „Beweglichkeit“ ist also die makroskopische Auffassung des Bewegungsvorganges in Fällen, wo die mittlere Weglänge klein ist gegen die vom Ion zurückgelegten Wege und die thermische Molekularbewegung im Gase durch die Beschleunigung der Ionen nicht merklich verändert wird.

Bedingung für praktische Anwendbarkeit ist, daß der Quotient Feldstärke/Gasdichte einen kritischen Wert nicht überschreitet (vgl. genauere Angaben auf S. 65/66). Über die theoretischen Ableitungen des Zusammenhanges von Beweglichkeit mit Masse, Größe und Ladung der Ionen siehe Kapitel VII § 2. Zusammenfassende Darstellungen betreffend die Ionenbeweglichkeit finden sich in den S. 5 angeführten allgemeinen Zusammenfassungen sowie bei Franck[2]).

---

[1]) 1 Ves = 1 Einheit des Potentiales im elektrostatischen Maßsystem = 300 Volt; vgl. H. Benndorf, Phys. ZS. **25**, 60. 1924.

[2]) J. Franck, Jahrb. Rad. u. El. **9**, 235—270. 1912.

§ 2. Methoden zur Messung der Ionenbeweglichkeit.

Die Methoden zur Bestimmung der Geschwindigkeit, mit der sich Ionen von einem bestimmten Typus in einem elektrischen Felde bekannter Stärke bewegen, können etwa in folgende Hauptgruppen eingeteilt werden:

a) Vergleich der Ionengeschwindigkeit mit der Geschwindigkeit eines Luftstromes („Strömungsmethoden“).
b) Direkte Messung der Geschwindigkeit aus Weg und Zeit bei Anwendung eines kurzdauernden elektrischen Feldes oder eines Wechselfeldes.
c) Indirekte Bestimmung aus Ladungsdichte und Stromstärke.
d) Indirekte Bestimmung aus den Druckkräften des durch die Bewegung der Ionen im Gas erzeugten „Ionenwindes“.

a) Strömungsmethoden.

1. Luftströmung parallel zum elektrischen Felde (Longitudinale Strömungsmethode). Es seien (vgl. Fig. 6) N_1 und N_2 zwei aus Drahtnetzen bestehende Platten eines ebenen Kondensators, durch den ein Luftstrom bekannter Geschwindigkeit u geblasen werde. Die leewärts gelegene Elektrode sei auf konstantem Potential gehalten, die luvwärts gelegene isoliert und mit einem Elektrometer verbunden, der Raum zwischen N_1 und N_2 werde ionisiert. Während die Ionen, deren Ladungsvorzeichen mit dem von N_1 übereinstimmt, durch Konvektion und Feld zu N_2 geführt werden, ist die Geschwindigkeit der entgegengesetzt geladenen Ionen: $w = u - v\mathfrak{E}$.

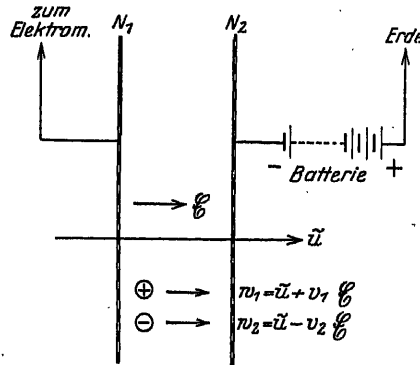



Fig. 6. Longitudinale Strömungsmethode zur Messung der Ionenbeweglichkeit.

Durch Variation von $\mathfrak{E}$ (oder u) kann erreicht werden, daß w eben beginnt, einen negativen Wert anzunehmen; dann gelangen die Ionen an die isolierte Elektrode N_1 und bewirken eine Aufladung. Diese im Prinzip einfache, in der Durchführung wenig exakte Methode (wegen der Ungleichförmigkeit der Geschwindigkeitsverteilung im Luftstrom und wegen der Feldstörung durch die Raumladungen) wurde zuerst von Zeleny[1]) angewandt und ergab die Größenordnung der Beweg-

[1]) J. Zeleny, Phil. Mag. (5) 46, 120. 1898.

lichkeit der normalen Gasionen sowie qualitativ den Unterschied zwischen positiven und negativen Ionen ($v_1 < v_2$). Weitere Anwendungen siehe bei H. A. WILSON[1]), LENARD[2]), FRANCK und MEITNER[3]) und ALTBERG[4]).

2. Luftströmung senkrecht zum elektrischen Feld (Transversale Strömungsmethode). Das Prinzip dieser ebenfalls zuerst von ZELENY[5]) benutzten Methode besteht darin, daß ionisierte Luft mit bekannter Geschwindigkeit durch einen Zylinderkondensator getrieben wird. Bezeichnet a den inneren, A den äußeren Radius und r den Abstand eines Punktes von der Achse des Zylinders, so gilt für die Feldstärke $\mathfrak{E}$:

$$\mathfrak{E}(r) = \mathfrak{E}(a)\frac{a}{r} = \frac{E}{r \log \text{nat} \frac{A}{a}}$$

wenn $E = \int_a^A \mathfrak{E}(r)\, dr = \mathfrak{E}(a)\, a \log \text{nat} \frac{A}{a}$ die Spannung zwischen den beiden Zylindern bezeichnet.

Die radiale Geschwindigkeit eines Ions von der Beweglichkeit v ist somit:

$$\frac{dr}{dt} = \pm \frac{vE}{r \log \text{nat} \frac{A}{a}} \quad \text{und daher} \quad r(t) = \sqrt{r_0^2 \pm \frac{2vEt}{\log \text{nat} \frac{A}{a}}}.$$

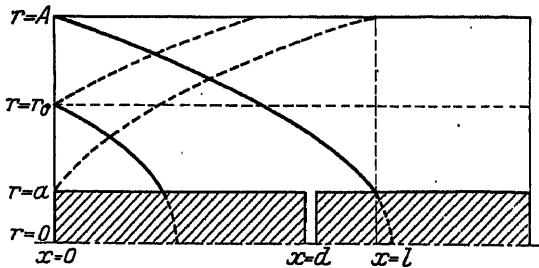



Fig. 7. Ionenbahnen im Zylinderkondensator.

Bewegt sich die Luft parallel der Achse des Zylinders (X-Achse) mit konstanter Geschwindigkeit u, so folgt aus obiger Gleichung für r(t) und aus $x = ut$, daß die Bahn des Ions eine Parabel ist. Aus der Gleichung für r(t) folgt weiter, daß die Zeit τ, welche ein Ion braucht, um von $r = A$ bis $r = a$ (oder umgekehrt) zu kommen, gegeben ist durch:

---

[1]) H. A. WILSON, Trans. Roy. Soc. (A) **192**, 499. 1899.
[2]) P. LENARD, Ann. d. Phys. (4) **3**, 298. 1900.
[3]) J. FRANCK und L. MEITNER, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 671. 1911.
[4]) W. ALTBERG, Ann. d. Phys. (4) **37**, 849. 1912.
[5]) J. ZELENY, Trans. Roy. Soc. (A.) **195**, 193. 1900.

$$\tau = \frac{(A^2 - a^2) \log \text{nat} \frac{A}{a}}{2 E v} \quad \text{(vgl. S. 44).}$$

on den bei $x = 0$ eintretenden Ionen sind daher alle abgefangen
ı Zurücklegung eines Weges

$$x = l = u\tau = \frac{u(A^2 - a^2) \log \text{nat} \frac{A}{a}}{2 E v} = \frac{\Phi \log \text{nat} \frac{A}{a}}{2 \pi E v}$$

ı die Fördermenge $\Phi = \pi(A^2 - a^2)u$ eingeführt wird (vgl. S. 47).
ıch wenn die Voraussetzung, daß die Luftgeschwindigkeit u an
ı Stellen dieselbe sei, nicht erfüllt ist, aber die Geschwindigkeit
eine Funktion des Abstandes, also durch u(r) darstellbar ist (z. B.
euillesche Strömung bei Berücksichtigung der inneren Reibung), so
ıt man aus den Gleichungen: $dx = u(r)\,dt$ und $r\,dr = \pm \frac{vE}{\log \text{nat} \frac{A}{a}} dt$

Resultat für die „Abfanglänge“ l ebenso wie vorher zu (Becker[1]):

$$l = \int_0^\tau u(r)\,dt = \int_a^A u(r)\,r\,dr \cdot \frac{\log \text{nat} \frac{A}{a}}{vE}$$

$$= \frac{1}{2\pi v E} \log \text{nat} \frac{A}{a} \int_a^A u(r)\, 2\pi r\, dr = \frac{\Phi \log \text{nat} \frac{A}{a}}{2\pi v E}.$$

ı läßt sich also die Beweglichkeit v ermitteln, wenn neben den
ensionen A und a, der Fördermenge Φ und der Spannung E die
nglänge l bestimmt wird. Vernachlässigt ist dabei der Umstand,
lurch die radiale gegenläufige Bewegung der beiden Ionengattungen
mladungen entstehen, welche das elektrische Feld und damit
Geschwindigkeit und die Bahnform der Ionen verändern.

e experimentelle Bestimmung von l erfolgt in der Weise, daß die
e Elektrode an der Stelle $x = d$ (siehe Fig. 7) in zwei Teile geteilt
on denen der erste geerdet, der zweite isoliert und mit einem Elektro-
r verbunden ist; bei wachsender Spannung E verschwindet dann
eobachtete Ladungszufuhr an den isolierten Teil, sobald die Abfang-
ı l gerade auf den Wert d abgesunken ist.

---

[1] A. Becker, Ann. d. Phys. (4) 31, 98. 1910.

Im Prinzipe ähnlich ist eine Versuchsanordnung von ERIKSON[1]) bei der statt des Zylinderkondensators ein System von parallel geschalteten ebenen Plattenkondensatoren angewandt wird.

Sind mehrere Ionenarten (desselben Vorzeichens) mit verschiedenen Beweglichkeiten zugleich vorhanden, so liefert diese Methode nur den Wert der kleinsten Beweglichkeit. Die mittlere Beweglichkeit oder die distinkten Einzelwerte, die den vorhandenen Ionentypen entsprechen, können dann im Prinzip nach der folgenden Methode gefunden werden:

Es sei $E_1 = \frac{u\,(A^2 - a^2)\,\log\text{nat}\,\frac{A}{a}}{2\,v\,l}$ die Spannung, welche nach der oben gegebenen Formel bei gegebener Länge des Kondensators eben alle eintretenden Ionen abfange. Ist die tatsächlich angelegte Spannung $E < E_1$, so fängt die Innenelektrode nur diejenigen Ionen ab, die beim Eintreten ($x = 0$) eine Distanz $r \leq r_0$ von der Achse besitzen. Aus der Formel für $r(t)$ auf S. 52 folgt:

$$r_0^2 = a^2 + \frac{2\,v\,E}{\log\text{nat}\,\frac{A}{a}}\,t$$

oder

$$r_0^2 - a^2 = \frac{2\,v\,E}{\log\text{nat}\,\frac{A}{a}} \cdot \frac{l}{u}.$$

Der Quotient (entionisierter Querschnitt: gesamter Querschnitt) wird somit:

$$\frac{\pi\,(r_0^2 - a^2)}{\pi\,(A^2 - a^2)} = \frac{2\,v\,E\,l}{u\,(A^2 - a^2)\,\log\text{nat}\,\frac{A}{a}} = \frac{E}{E_1}$$

oder mit anderen Worten: bei von Null an steigender Spannung nimmt der (dem entionisierten Querschnitt proportionale) der Innenelektrode zugeführte Strom proportional der Spannung zu und erreicht bei $E = E_1$ einen weiterhin konstant bleibenden Wert, der, wie bei dem Ebertschen Ionenzähler (vgl. S. 47), durch $\Phi n e$ gegeben ist. Die Stromspannungskurve ist also eine geknickte Gerade (siehe Fig. 8).

Sind mehrere Ionenarten (gleichen Vorzeichens) vorhanden, so entspricht die beobachtete Stromspannungskurve der Übereinanderlagerung der einzelnen Charakteristiken und ergibt eine mehrfach

[1]) H. A. ERIKSON, Phys. Rev. (2) 17, 400. 1921; 18, 100. 1921; 19, 275. 1922; 23, 110. 1924; 24, 502. 1924.

geknickte Gerade (Fig. 9), bei der aus den Abszissen E_I, E_{II}, E_{III} ... der Knickpunkte die zugehörigen Beweglichkeiten berechnet werden können (LANGEVIN[1]). Tatsächlich sind aber die scharfen Knicke durch abgerundete stärker gekrümmte Stellen ersetzt (infolge Inhomogenität der Geschwindigkeits- und Ionenverteilung und infolge Einflusses der Diffusion und Wiedervereinigung); die Interpretation der

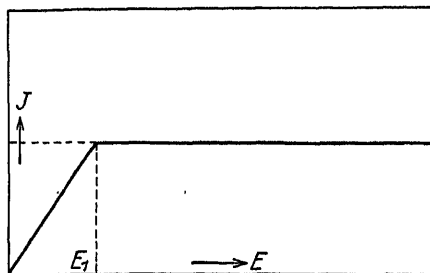



Fig. 8. Stromspannungskurve im Zylinderkondensator bei einer Ionenart.

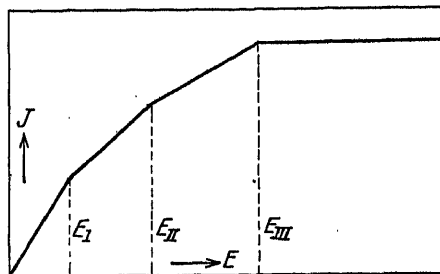



Fig. 9. Stromspannungskurve im Zylinderkondensator bei mehreren Ionenarten.

empirisch gewonnenen Stromspannungskurven ist daher nicht immer ganz eindeutig.

Speziell für luftelektrische Zwecke zur Bestimmung der mittleren Beweglichkeit der in der freien Atmosphäre vorhandenen Ionen wurden Modifikationen des einfachen Zylinderkondensators angewandt in der Art, daß noch ein analog gebauter „Vorschaltkondensator" angefügt wird. Bei der Methode GERDIENS[2]) liegt an der äußeren Elektrode des Vorschaltkondensators eine geringe Spannung; die Aufladungsgeschwindigkeit der isolierten und mit einem Elektrometer verbundenen Innenelektrode mißt die polare Leitfähigkeit (vgl. Kap. VI § 8) des durchströmenden Gases, also $\lambda = n\bar{v}e$, wobei $\bar{v}$ die mittlere Beweglichkeit bezeichnet. Der zweite Teil wirkt als Ebertscher Ionenzähler (vgl. IV § 2) und gibt (unter Hinzurechnung der im Vorschaltkondensator abgefangenen Ladung) die Gesamtladung Φne. Bei bekannter Fördermenge ist somit $\bar{v}$ berechenbar.

Nach dem Verfahren von MACHE[3]) werden beim Vorschaltkondensator einmal beide Elektroden geerdet, das zweitemal die innere geerdet, die äußere auf eine mäßige Spannung gebracht. Der Hauptkondensator

[1]) P. LANGEVIN, C. R. 140, 232. 1905.

[2]) H. GERDIEN, Phys. ZS. 4, 632. 1903; Göttinger Nachr. 1903, 383.

[3]) H. MACHE, Phys. ZS. 4, 717. 1903; H. MACHE und E. SCHWEIDLER, Phys. ZS. 6, 71. 1905.

($x = 0$) erzeugten Ionen legen dann innerhalb der halben Periode den Weg $x = \int_0^{\frac{\tau}{2}} v\, \mathfrak{E}_0 \sin \frac{2\pi t}{\tau} dt = \frac{\tau v \mathfrak{E}_0}{\pi}$ zurück und erreichen daher die isolierte Gegenplatte in der Distanz l oder kehren vorher um, je nachdem $l \lesseqgtr \frac{\tau v \mathfrak{E}_0}{\pi}$ ist. Durch Veränderung der Scheitelspannung $\mathfrak{E}_0$ kann daher auf eben beginnende Aufladung der isolierten Elektrode eingestellt werden.

Eine Abänderung dieser Methode durch FRANCK[1]) macht sie auch für andere Ionisatoren brauchbar. Der Kondensator besteht aus 3 parallelen Platten, von denen die mittlere netzförmig ist. Zwischen I und II liegt ein konstantes, zwischen II und III ein Wechselfeld (vgl. Fig. 11); die Ionisierung erfolgt zwischen I und II; die Messung der Beweglichkeit bezieht sich auf die durch das konstante Feld durch die Netzelektrode getriebenen Ionen. Einige Modifikationen vgl. bei ROTHGIESSER[2]), ERIKSON[3]), HAINES[4]) und WELLISCH[5]). Über Berücksichtigung des durch die Netzmaschen durchgreifenden Feldes siehe LOEB[6]) sowie ZIMMERSCHMIED[7]). Eine Übergangsform zwischen Wechselfeldmethoden und der früher besprochenen Langevinschen bildet die Anwendung von kommutiertem Gleichstrom nach BAILEY[8]) und BOWMAN[9]).

Fig. 11. Francks Wechselstrommethode für Ionenbeweglichkeit.

3. Zu den direkten Methoden ist schließlich eine von LAPORTE[10]) angegebene zu zählen, die in gewissem Sinne der Fizeauschen Methode

[1]) J. FRANCK, Ann. d. Phys. (4) **21**, 972. 1906; J. FRANCK u. R. POHL, Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 69. 1907.
[2]) G. ROTHGIESSER, Dissert. Freiburg i. B., 1914.
[3]) H. A. ERIKSON, Phys. Rev. (2) **3**, 151. 1914.
[4]) B. HAINES, Phil. Mag. (6) **30**, 503. 1915; **31**, 339. 1916.
[5]) E. M. WELLISCH, Phil. Mag. (6) **34**, 33. 1917.
[6]) L. B. LOEB, Journ. Franklin Inst. **196**, 771. 1923.
[7]) CH. ZIMMERSCHMIED, Phys. Rev. (2) **21**, 721. 1923.
[8]) V. A. BAILEY, Phil. Mag. (6) **46**, 213. 1923.
[9]) L. L. BOWMAN, Phys. Rev. (2) **24**, 31. 1924.
[10]) M. LAPORTE, C. R. **172**, 1028. 1921; **183**, 119. 1926, Ann. de phys. **8**, 466, 710. 1927.

zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit nachgebildet ist. An Stelle des Zahnrades tritt ein Pendel, bestehend aus zwei parallelen Platten, die mit Fenstern versehen sind; im schwingenden Zustande läßt dieses Pendel diejenigen Ionen hindurch, die innerhalb der Schwingungsdauer gerade die Distanz zwischen den beiden Platten zurücklegen.

c) Bestimmung der Beweglichkeit aus Ladungsdichte und Stromstärke.

Bei Anwendung schwacher Feldstärken ist die Stromdichte gegeben durch (vgl. S. 7) $i = ne(v_1 + v_2)\mathfrak{E}$. Wird daher neben i und $\mathfrak{E}$ auch noch nach den in Kap. IV besprochenen Methoden das Produkt ne bestimmt, so erhält man die Summe der Beweglichkeiten $(v_1 + v_2)$ (Rutherford[1])).

Bei rein unipolarer Leitung, wie sie z. B. bei Oberflächenionisation (vgl. S. 9) vorliegt, ist auch im ebenen Kondensator infolge der Raumladungen das Feld nicht konstant, es gilt aber allgemein:

$$i = n(x) \cdot e v \cdot \mathfrak{E}(x)$$

wo x die Distanz von der ionisierten Oberfläche bezeichnet. Unter der — nur in erster Annäherung richtigen — Annahme, daß das Potential $\varphi(x)$ durch eine Funktion zweiten Grades darstellbar sei, hat Buisson[2]) durch Messung des Potentiales in der Mitte eines ebenen Kondensators mit Hilfe der Poissonschen Gleichung $\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -4\pi\varrho = -4\pi n e$ die Raumladung experimentell bestimmt und daraus die Beweglichkeit der (lichtelektrisch erzeugten) Ionen berechnet.

Exakter ist es, die Funktion $\varphi(x)$, bzw. $n(x)$ theoretisch zu berechnen [Schweidler[3]), Rutherford[4]), Thomson[5])] und die darin vorkommenden Parameter aus dem mit der Sonde gemessenen Potentiale zu bestimmen. Es ergibt sich (vgl. Kap. VI, § 7):

$$\varphi(x) = \frac{(1 + bx)^{\frac{3}{2}} - 1}{(1 + bd)^{\frac{3}{2}} - 1} E \quad \text{und}$$

$$i = \frac{v}{4\pi} \cdot \frac{9}{8} \cdot \frac{b^3}{[(1 + bd)^{\frac{3}{2}} - 1]^2} \cdot E^2 .$$

---

1) E. Rutherford, Phil. Mag. (5) **44**, 422. 1897.

2) H. Buisson, C. R. **127**, 224. 1898.

3) E. Schweidler, Wiener Ber. **108**, 899. 1899; **113**, 1120. 1904.

4) E. Rutherford, Phil. Mag. (5) **47**, 109. 1899; Phys. Rev. **13**, 321. 1901; Phil. Mag. (6) **2**, 210. 1901.

5) J. J. Thomson, Conduction of el. thr. gases, 170 u. 220. 1903.

Im Grenzfalle sehr schwacher Ströme wird b $= \infty$ und

$$i = \frac{9\,v}{32\pi} \cdot \frac{E^2}{d^3}.$$

Eine experimentelle Anwendung dieser Methode erfolgte (ebenfalls für lichtelektrisch erzeugte Ionen) durch GROSELJ[1]).

d) Bestimmung der Beweglichkeit aus dem Druck im Ionenwind (CHATTOCK)[2]).

Bei unipolarer Ionisation (z. B. in der Umgebung einer Spitze, an der durch Ionenstoß eine Ionenerzeugung stattfindet), läßt sich aus dem vom Ionenstrom hervorgerufenen „Ionenwind" mittelbar die Beweglichkeit berechnen, falls der den Wind erzeugende Druckunterschied p experimentell gemessen wird.

In der Fig. 12 sind die Spitze S und der Ring R—R die in einem weiteren Rohre befindlichen Elektroden, zwischen denen der elektrische Strom I übergeht; die Distanz sei mit d bezeichnet. Der Druckunterschied p zwischen zwei Querschnitten, die vor S und hinter R — R liegen, wird mittels einer Drucklibelle gemessen. Die Beweglichkeit v der von der Spitze abwandernden Ionen berechnet sich aus der Beziehung

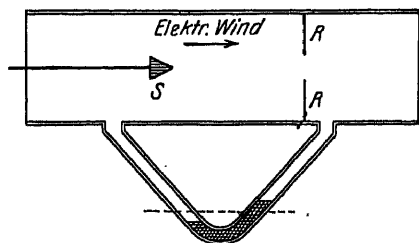



Fig. 12. Chattocks Ionenwindmethode.

$$p = \frac{I\,d}{v}.$$

Analoge Anordnungen, wo der Druck des Ionenwindes auf leichtbewegliche radiometerartige Flügel bestimmt wurde, sind von MOORE[3]), RATNER[4]) und HESS[5]) angewandt worden.

Als weitere Methoden indirekter Natur seien noch die von TOWNSEND[6]) angeführt, bei denen die Ablenkung der Ionen durch magnetische

[1]) R. GROSELJ, Wiener Ber. **113**, 1131. 1904.

[2]) A. P. CHATTOCK, Phil. Mag. (5) **48**, 401. 1899; A. P. CHATTOCK, W. E. WALKER und E. H. DIXON, Phil. Mag. (6) **1**, 79. 1901.

[3]) E. J. MOORE, Phys. Rev. **34**, 81. 1912.

[4]) S. RATNER, C. R. **158**, 565. 1914; Phil. Mag. (6) **32**, 441. 1916.

[5]) V. F. HESS, Wiener Ber. **128**, 1029. 1919; **129**, 565. 1920; Phys. ZS. **21**, 510. 1920.

[6]) J. S. TOWNSEND und H. TIZARD, Proc. Roy. Soc. London (A) **87**, 357. 1912; **88**, 336. 1913; J. S. TOWNSEND, Electricity in gases, §§ 89, 93 und 115. 1915.

'elder benutzt wird, die aber nur für Beweglichkeitsmessungen in stark erdünnten Gasen ($p < 20$ mm Hg) anwendbar sind.

§ 3. Resultate betreffend Beweglichkeit der Ionen.

Wie bereits S. 6 besprochen wurde, sind verschiedene Arten von onen desselben Vorzeichens zu unterscheiden, die aus den ursprünglichen 'rodukten der Dissoziation entstehen. Es sollen zunächst die Resultate ngeführt werden, die sich auf die sogenannten „normalen" Ionen eziehen, das sind diejenigen, die praktisch in reinen Gasen größerer 'ichte und normaler Temperatur allein in Betracht kommen.

Tabelle 1.

Autor	Ionisator	Methode	v_1	v_2	$\frac{v_2}{v_1}$
ELENY [1])	Röntgenstrahlen	a	1,36	1,87	1,375
HATTOCK [2])	Spitzenentlad.	d	1,32	1,80	1,364
ANGEVIN [3])	Röntgenstrahlen	b 1	1,40	1,70	1,214
RANCK [4])	„	b 2	1,34	1,79	1,335
RANCK und POHL [5])	α-Strahlen	„	1,37	1,80	1,314
LANC [6])	Röntgenstrahlen	„	1,26	2,00	1,587
UISSON [7])	Lichtelektr. Effekt	c	—	2,3	—
ROSELJ [8])	„	„	—	1,77	—
OVARIK [9])	„	b 2	—	2,06	—
OVARIK [10])	α-Strahlen	„	1,35	1,89	1,400
OTHGIESSER [11])	„	„	1,33	1,93	1,451
'ELLISCH [12])	Röntgenstrahlen	b 1	1,54	1,78	1,156
'ELLISCH [13])	„	„	1,23	1,93	1,569
OEB [14])	Lichtelektr. Effekt	„	—	2,18	—
OEB [15])	nicht angegeben	„	1,60	1,85	1,156
ittel	—	—	1,372	1,909	1,377

[1]) J. ZELENY, Trans. Roy. Soc. (A) **195**, 193. 1900.
[2]) A. P. CHATTOCK, W. E. WALKER und E. H. DIXON Phil. Mag. (6) **1**, 79. 1901.
[3]) P. LANGEVIN, Ann. chim. phys. (7) **29**, 289. 1903.
[4]) J. FRANCK, Ann. d. Phys. (4) **31**, 972. 1906.
[5]) J. FRANCK und R. POHL, Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 69. 1907.
[6]) A. BLANC, Bull. Soc. Franc. de phys. 1908, 64.
[7]) H. BUISSON, C. R. **127**, 224. 1898.
[8]) R. GROSELJ, Wiener Ber. **113**, 1131. 1904.
[9]) A. F. KOVARIK, Phys. Rev. **30**, 415. 1910.
[10]) A. F. KOVARIK, Proc. Roy. Soc. London (A) **86**, 154. 1912.
[11]) G. ROTHGIESSER, Dissert. Freiburg i. B., 1913.
[12]) E. M. WELLISCH, Trans. Roy. Soc. (A) **209**, 249. 1909.
[13]) E. M. WELLISCH, Sillim. Journ. (4) **39**, 583. 1915.
[14]) L. B. LOEB, Journ. Franklin Inst. **196**, 537. 1923.
[15]) L. B. LOEB und M. F. ASHLEY, Proc. Nat. Acad. Amer. **10**, 351. 1924.

Tabelle 2.

Gas	v_1	v_2	$\frac{v_1}{v_2}$	Autor
Wasserstoff	6,70	7,95	1,186	ZELENY[1])
,,	6,02	7,68	1,275	FRANCK und POHL[5])
,,	5,4	7,43	1,375	CHATTOCK[2])
,,	5,33	10,00	1,876	BLANC[6])
,,	6,20	8,19	1,321	KOVARIK[9]) [10])
,,	5,91	8,26	1,397	ROTHGIESSER[11])
Helium	5,09	6,31	1,240	FRANCK und POHL[5])
Argon	1,37	1,70	1,241	FRANCK[4])
Stickstoff	1,27	1,84	1,449	FRANCK[4])
Sauerstoff	1,36	1,80	1,323	ZELENY[1])
,,	1,30	1,85	1,433	CHATTOCK[2])
,,	1,29	1,79	1,387	FRANCK[4])
Ammoniak	0,74	0,80	1,081	WELLISCH[12])
,,	0,56	0,66	1,178	LOEB[15])
Stickoxydul	0,82	0,90	1,097	WELLISCH[12]) [13])
Kohlendioxyd	0,76	0,81	1,066	ZELENY[1])
,,	0,83	0,92	1,108	CHATTOCK[2])
,,	0,86	0,90	1,046	LANGEVIN[3])
,,	0,81	0,85	1,049	WELLISCH[12])
,,	0,83	1,02	1,229	BLANC[6])
,,	0,76	0,99	1,303	ROTHGIESSER[11])
Kohlenoxyd	1,10	1,14	—	WELLISCH[12]) [13])
Schwefeldioxyd	0,44	0,41	0,932	WELLISCH[12])
,,	0,41	0,41	1,000	WELLISCH[12])
,,	0,412	0,414	1,005	YEN[16])
Chlor	ca. 1	ca. 1	—	RUTHERFORD[17])
,,	—	0,73	—	WAHLIN[18])
Wasserdampf (100° C)	1,1	0,95	0,864	PRZIBRAM[10])
Pentan	0,36	0,35	0,972	WELLISCH[12])
,,	0,38	0,45	1,171	YEN[16])
Methylalkohol, 66°	0,37	0,38	1,027	PRZIBRAM[10])
Äthylalkohol 79°	0,34	0,27	0,794	WELLISCH[12])
,,	0,39	0,41	1,051	WELLISCH[13])
,,	0,36	0,37	1,027	YEN[16])
,,	0,34	0,35	1,029	PRZIBRAM[10])
Propylalkohol 97°	0,22	0,22	1,00	PRZIBRAM[10])
Isobotylalkohol 105°	0,21	0,21	1,00	PRZIBRAM[10])
Isoamylalkohol 130°	0,19	0,23	1,21	PRZIBRAM[10])
Äthylformiat	0,30	0,31	1,033	WELLISCH[12])
Methylazetat	0,33	0,36	1,091	WELLISCH[12])
Methylazetat, 58°	0,19	0,24	1,263	PRZIBRAM[10])
Äthylazetat	0,31	0,28	0,903	WELLISCH[12])
,,	0,226	0,247	1,093	YEN[16])
Äthylazetat, 77°	0,16	0,19	1,187	PRZIBRAM[10])
Propylazetat, 100°	0,15	0,17	1,133	PRZIBRAM[10])

Gas	v_1	v_2	$\frac{v_1}{v_2}$	Autor
Aldehyd	0,31	0,30	0,968	WELLISCH[12])
"	0,307	0,333	1,078	YEN[16])
Azeton	0,31	0,29	0,935	WELLISCH[12])
"	0,236	0,247	1,047	YEN[16])
Äthyläther	0,29	0,31	1,069	WELLISCH[12])
"	0,27	0,35	1,296	WELLISCH[12])
"	0,19	0,22	1,158	LOEB[20])
Äthylchlorid	0,33	0,31	0,939	WELLISCH[12])
"	0,304	0,317	1,043	YEN[16])
Methylbromid	0,29	0,28	0,965	WELLISCH[12])
Methyliodid	0,21	0,22	1,048	WELLISCH[12])
"	0,24	0,23	0,958	WELLISCH[12])
Äthyliodid	0,17	0,16	0,941	WELLISCH[12])
"	0,181	0,181	1,000	YEN[16])
Tetrachlorkohlenstoff	0,30	0,31	1,033	WELLISCH[12])

1) J. ZELENY, Trans. Roy. Soc. (A) 195, 193. 1900.
2) A. P. CHATTOCK, W. E. WALKER und E. H. DIXON, Phil. Mag. (6) 1, 79. 1901.
3) P. LANGEVIN, Ann. chim. phys. (7) 28, 289. 1903.
4) J. FRANCK, Ann. d. Phys. (4) 31, 972. 1906.
5) J. FRANCK und R. POHL, Verh. d. D. Phys. Ges. 9, 69. 1907.
6) A. BLANC, Bull. Soc. Franc. de phys. 1908, 64.
7) H. BUISSON, C. R. 127, 224. 1898.
8) R. GROSELJ, Wiener Ber. 113, 1131. 1904.
9) A. F. KOVARIK, Phys. Rev. 30, 415. 1910.
10) A. F. KOVARIK, Proc. Roy. Soc. London (A) 86, 154. 1912.
11) G. ROTHGIESSER, Dissert. Freiburg i. B., 1913.
12) E. M. WELLISCH, Trans. Roy. Soc. (A) 209, 249. 1912.
13) E. M. WELLISCH, Sillim. Journ. (4) 39, 583. 1915.
14) L. B. LOEB, Journ. Franklin Inst. 196, 537. 1923.
15) L. B. LOEB, und M. F. ASHLEY, Proc. Nat. Akad. Amer. 10, 351. 1924.
16) K. L. YEN, Proc. Nat. Acad. Amer. 4, 106. 1918.
17) E. RUTHERFORD, Phil. Mag. (5) 44, 422. 1897.
18) H. N. WAHLIN, Phys. Rev. (2) 19, 173. 1922.
19) K. PRZIBRAM, Wiener Ber. 118, 331. 1909; Verh. d. D. Phys. Ges. 14, 709. 1912.
20) L. B. LOEB, Proc. Nat. Acad. Amer. 11, 428. 1925.

Ionenbeweglichkeit normaler Ionen bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur.

Tabelle 1 nach PRZIBRAM[1]) enthält eine Zusammenstellung der speziell r Luft gefundenen Werte, Tabelle 2 (ebenfalls nach PRZIBRAM) die eweglichkeiten für verschiedene Gase und Dämpfe; in diesem Falle zieht sich der Wert auf die (daneben angeführte) Siedetemperatur.

1) K. PRZIBRAM, Die Ionen in Gasen, Handbuch d. Physik von H. GEIGER d K. SCHEEL, Bd. XXII, S. 323 und 324. 1926.

b) Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeit von Druck und Temperatur.

Bei konstanter Temperatur ist innerhalb gewisser Grenzen mehr oder weniger annähernd die Beweglichkeit dem Druck p, bzw. der Gasdichte ϱ umgekehrt proportional oder das Produkt p v, bzw. ϱ v konstant.

Für hohe Drucke ($p > 1$ At) wurde die Gültigkeit dieser Gleichung geprüft von KOVARIK[1]) bis zu $p = 45$ At hinauf mit dem Ergebnis: bei Luft und Wasserstoff ist $pv = \text{const}$; bei feuchtem CO_2 nimmt pv ab bei $p > 40$ At. DEMPSTER[2]) untersuchte bis zu 100 At aufwärts und fand das Produkt pv_1 (für positive Ionen) konstant, pv_2 (für negative Ionen) bei höherem Druck etwas zunehmend. MC LENNAN, KEYS und EVANS[3]) maßen bis zu 180 At hinauf und fanden p v zunächst konstant, bei höherem Druck etwas zunehmend und zwar für positive Ionen stärker als für negative, so daß der Quotient $\frac{v_2}{v_1}$ sich der Einheit nähert; doch verhielt sich Helium entgegengesetzt. Bei kleinen Drucken sind die Grenzen für die Gültigkeit des Gesetzes $pv = \text{const}$ für positive und für negative Ionen merklich verschieden (RUTHERFORD[4]), LANGEVIN[5]), KOVARIK[6]), MOORE[7]), LATTEY[8]), TODD[9]), RATNER[10])).

Bei positiven Ionen gilt es bis zu sehr kleinen Drucken herab, eine Zunahme von pv_1 ergibt sich erst unterhalb bestimmter Grenzdrucke und zwar nach TODD für H_2 bei $p \leq 12$ mm Hg, für CH_4 bei $p \leq 2$ mm, für Luft, CO_2 und SO_2 bei $p < 1$ mm. Bei negativen Ionen dagegen treten schon bei $p < 100$ mm Abweichungen im Sinne einer Zunahme von pv_2 auf, die offenbar auf einer Vermehrung der Zahl der leichtbeweglichen Elektronionen beruht. Nach LATTEY spielt dann auch die Feldstärke $\mathfrak{E}$ eine Rolle (vgl. S. 65/66), derart daß die Wanderungsgeschwindigkeit $w_2 = v_2 \, \mathfrak{E} = f\left(\frac{\mathfrak{E}}{p}\right)$ gesetzt werden kann und daß w_2

[1]) A. F. KOVARIK, Proc. Roy. Soc. London (A) 86, 154. 1912.

[2]) A. J. DEMPSTER, Phys. Rev. 34, 53. 1912.

[3]) J. C. MC LENNAN und D. A. KEYS, Phil. Mag. (6) 30, 484. 1915; J. C. MC LENNAN und E. EVANS, Proc. Roy. Soc. Canada 14, 19. 1921.

[4]) E. RUTHERFORD, Proc. Cambridge Phil. Soc. 4, 401. 1898.

[5]) P. LANGEVIN, Thèses, Paris 1902.

[6]) A. F. KOVARIK, Proc. Roy. Soc. London (A) 86, 154. 1912.

[7]) E. J. MOORE, Phys. Rev. 34, 81. 1912.

[8]) R. T. LATTEY, Proc. Roy. Soc. London (A) 84, 173. 1910.

[9]) G. W. TODD, Proc. Cambridge Phil. Soc. 16, 21. 1910; Phil. Mag. (6) 22, 791. 1911; 25, 163. 1913.

[10]) S. RATNER, Phil. Mag. (6) 32, 441. 196.

für kleine Werte des Argumentes linear ansteigt, für $\frac{\mathfrak{E}}{p} > 0{,}05 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}\cdot\text{mm Hg}}$ aber rascher zunimmt.

Da nach den vorstehenden Ausführungen innerhalb gewisser Grenzen $v\varrho$ konstant ist, wird es zweckmäßig, bei der Frage nach der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit das Produkt $v\varrho$ oder die auf Normaldruck reduzierte Beweglichkeit $\frac{v\varrho}{\varrho_0}$ als Funktion der Temperatur darzustellen. Versuche von PHILLIPS[1]), die bei konstantem Druck zwischen $T = 94^0$ K und rund 400^0 K angestellt waren, ergaben, daß $\frac{v\varrho}{\varrho_0}$ mit sinkender Temperatur bis zu etwa 200^0 K abwärts konstant bleibt, dann abnimmt und bei 94^0 K etwa auf den halben Wert sinkt. Analoge Versuche von KOVARIK[2]) zeigen schon bei höherer Temperatur eine Abnahme der reduzierten Beweglichkeit, z. B. (interpoliert aus den beobachteten Werten):

$$T = 100^0;\ 200^0;\ 300^0;\ 400^0\ \text{K}$$

$$\frac{v\varrho}{\varrho_0} = 0{,}75;\ 1{,}50;\ 2{,}00;\ 2{,}2\ \text{cm}^2/\text{Volt}\cdot\text{sec}.$$

Die Resultate von ERIKSON[3]), die unmittelbar bei konstanter Dichte und verschiedenen Temperaturen erhalten wurden, liefern (auf zwei Dezimalstellen abgerundet):

$$T = 93^0;\ 252^0;\ 273^0;\ 297^0;\ 306^0;\ 318^0;\ 336^0\ \text{K}$$

$$v_1 = 1{,}20;\ 1{,}32;\ 1{,}36;\ 1{,}36;\ 1{,}33;\ 1{,}28;\ 1{,}21\ \text{cm}^2/\text{Volt}\cdot\text{sec}$$

$$v_2 = 1{,}24;\ 1{,}60;\ 1{,}52;\ 1{,}69;\ 1{,}78;\ 1{,}81;\ 1{,}73\ \text{cm}^2/\text{Volt}\cdot\text{sec},$$

also neben einigen Unregelmäßigkeiten die Andeutung eines Maximums im Bereiche etwa der Zimmertemperatur oder etwas darüber.

Über das Verhalten der Beweglichkeit bei hohen Temperaturen vgl. den Beitrag über Leitung in Flammen.

c) Abhängigkeit von der Feldstärke.

Wie bereits bei der Definition des Begriffes „Beweglichkeit" erwähnt wurde, beruht seine Anwendbarkeit auf der Voraussetzung, daß die Geschwindigkeit der Ionen im Felde klein gegen die thermische Molekulargeschwindigkeit sei. Aus den Absolutwerten der Beweglichkeit folgt, daß bei Feldstärken von etwa 10^4 Volt/cm die berechnete Geschwindigkeit

[1]) P. PHILLIPS, Proc. Roy. Soc. London (A) **78**, 167. 1906.
[2]) A. F. KOVARIK, Phys. Rev. **30**, 415. 1910.
[3]) H. A. ERIKSON, Phys. Rev. (2) **3**, 151. 1914; **6**, 345. 1916.

von der Größenordnung der mittleren Molekulargeschwindigkeit wird. Tatsächlich fand FRANCK[1]), daß bei $\mathfrak{E} \geq 10^4$ Volt/cm die Beweglichkeiten der Ionen im Strom einer Spitzenentladung auf $v_1 = 3\ \text{cm}^2/\text{Volt} \cdot \text{sec}$, $v_2 = 12\ \text{cm}^2/\text{Volt} \cdot \text{sec}$ ansteigen. Analog lassen sich Beobachtungen von CHATTOCK und TYNDALL[2]) über Ionenwind in mehr oder weniger gereinigtem Wasserstoff deuten.

Im Gegensatze hierzu finden LOEB[3]) sowie YEN[4]) auch bei hohen Feldstärken keine Änderung der Beweglichkeit. Nach RATNER[5]) ist die Beweglichkeit der positiven Ionen unabhängig von der Feldstärke, während die der negativen Ionen bei einer bestimmten, vom Druck abhängigen Feldstärke plötzlich zu wachsen beginnt, z. B. in Luft:

für p = 750, 600, 500, 400, 300, 200 mm Hg
bei $\mathfrak{E}$ = 1840; 1000, 840, 420, 250, 85 Volt/cm

Ebenso folgt aus den Versuchen von LATTEY und TIZARD[6]), daß $v_2 \mathfrak{E} = f\left(\frac{\mathfrak{E}}{p}\right)$ für $\frac{\mathfrak{E}}{p} > 0{,}04$ Volt/cm·mm Hg rascher ansteigt, als der Proportionalität entspricht, also bei konstantem p mit $\mathfrak{E}$ beschleunigt ansteigt.

d) Abhängigkeit von der Natur des Gases.

Aus den in der Tabelle 2 (S. 62/63) gegebenen Werten folgt, daß die Beweglichkeit mit dem Molekulargewicht M des Gases zusammenhängt; die zuerst von KAUFMANN[7]) formulierte Beziehung $v\sqrt{M} = \text{const}$ gilt annähernd für eigentliche Gase, dagegen nicht mehr für Dämpfe. Über die theoretische Erklärung des Zusammenhanges mit dem Molekulargewicht vgl. Kap. VII, § 2.

Der Quotient $\frac{v_2}{v_1}$ zeigt Beziehungen zum elektrochemischen Charakter; er ist groß in elektronegativen Gasen, klein in elektropositiven, wie FRANCK[8]) feststellte. Über das Verhalten extrem reiner Gase siehe S. 69.

[1]) J. FRANCK, Ann. d. Phys. (4) 21, 972. 1906.
[2]) A. P. CHATTOCK und A. M. TYNDALL, Phil. Mag. (6) 16, 24. 1908; 19, 449. 1910; 20, 266. 1910; A. M. TYNDALL, Phil. Mag. 21, 585. 1911.
[3]) L. B. LOEB, Phys. Rev. (2) 8, 633. 1916.
[4]) KIA LOK YEN, Phys. Rev. 11, 337. 1918.
[5]) S. RATNER, Phil. Mag. (6) 32, 441. 1915.
[6]) R. T. LATTEY, Proc. Roy. Soc. London (A) 84, 173. 1910; derselbe und H. T. TIZARD, Proc. Roy. Soc. London 86, 349. 1912.
[7]) W. KAUFMANN, Phys. ZS. 1, 22. 1899.
[8]) J. FRANCK, Jahrb. Rad. u. El. 9, 235. 1912.

Bei Gasgemischen ist der normale Fall der, daß nicht etwa von
nen bestimmten Vorzeichens mehrere, den Komponenten der Mischung
tsprechende Arten mit verschiedenen Beweglichkeiten auftreten,
ndern nur je eine Art positiver und negativer Ionen mit Beweglich-
iten, die sich aus den Bestandteilen nach einer Mischungsregel be-
chnen lassen. Derartige Untersuchungen von Gasgemischen, die
eziell für die Theorie der Ionenkonstanten von Bedeutung sind, liegen
r von BLANC[1]), WELLISCH[2]), ROTHGIESSER[3]), LOEB und Mitarbeitern[4])
wie von MAYER[5]).

Bloß WAHLIN[6]) findet in manchen Gemischen (z. B. H_2 und N_2) zwei
rten positiver Ionen unmittelbar nach ihrer Entstehung.

Im Gegensatz zu diesem normalen Verhalten bewirken verschiedene
offe in Dampfform als Beimengung zu einem reinen Gase schon bei
ringer Konzentration eine merkliche Veränderung der Beweglichkeit,
bei im allgemeinen die Wirkung auf positive und auf negative Ionen
rschieden ist.

So war es schon lange (ZELENY[7])) bekannt, daß Wasserdampf die
nenbeweglichkeit, insbesondere die der negativen Ionen, herabsetzt,
s auch für die luftelektrischen Verhältnisse von Bedeutung ist. Aus-
hrlichere Untersuchungen über die Wirkung von Dämpfen stammen
n PRZIBRAM[8]) (vgl. auch BĚLAŘ[9])). Die Beweglichkeit wird herab-
setzt am stärksten von Wasser, ferner (in abnehmendem Grade) von
koholen, Fettsäuren, Azeton, Chloroform, Estern; bei Kohlenstoff-
rachlorid, Jodäthyl und Kohlenwasserstoffen ist die Wirkung kaum
hr merklich. Wasser, Alkohole und Fettsäuren setzen besonders die
weglichkeit der negativen Ionen herab, Fettsäureester sowie Ammoniak
ĚLAŘ) die der positiven. Für die Theorie der Ionenbeweglichkeit
gl. Kap. VII) von Bedeutung sind ferner Messungen der Beweglichkeit
n Ionen, die zuerst in einem bestimmten Gase erzeugt und nachträglich
ein anderes Gas hineingebracht werden. Derartige Messungen wurden

---

[1]) A. BLANC, Bull. Soc. Franc. de phys. 1908. 156.

[2]) E. M. WELLISCH, Proc. Roy. Soc. London (A) 82, 500. 1909.

[3]) G. ROTHGIESSER, Dissert., Freiburg i. B. 1913.

[4]) L. B. LOEB und M. F. ASHLEY, Proc. Nat. Acad. Amer. 10, 351. 1924;
B. LOEB, Proc. Nat. Acad. Amer. 12, 42, 617, 677. 1926; Phys. Rev. (2)
1115. 1928; L. B. LOEB und L. DU SAULT, Proc. Nat. Acad. Amer. 13,
10. 1927; 14, 192, 384. 1928.

[5]) H. MAYER, Phys. ZS. 28, 637. 1927.

[6]) H. B. WAHLIN, Phys. Rev. (2) 25, 630. 1925.

[7]) J. ZELENY, Trans. Roy. Soc. London (A) 195, 193. 1900.

[8]) K. PRIZBRAM, Wiener Ber. 118, 1419. 1909.

[9]) M. BĚLAŘ, Wiener Ber. 130, 373. 1923.

von BLANC[1]), WELLISCH[2]), ROTHGIESSER[3]), GRINDLEY und TYNDALL[4]) sowie ERIKSON[5]) ausgeführt. In der Regel sind die dabei erhaltenen Werte nur für das Gas, in dem die Bewegung stattfindet, charakteristisch und unabhängig von der Quelle, aus der die Ionen stammen; doch finden sich auch abweichende Befunde (ROTHGIESSER). Auf dasselbe Ergebnis führten die Untersuchungen an den geladenen radioaktiven „Restatomen", die beim Zufall der Emanationen entstehen und sich wie positive Ionen verhalten (RUTHERFORD[6]), GERDIEN[7]), SCHMIDT[8]), FRANCK[9]), FRANCK und MEITNER[10]), WELLISCH[11]), RATNER[12]), ERIKSON[13])). Auf die Änderung der Ionenbeweglichkeit in Luft durch Wasserdampf gründen BURBIDGE und ALEXANDER[14]) eine Methode der Hygrometrie.

§ 4. Ionenarten verschiedener Beweglichkeit.

Nach den Grundvorstellungen der Gasionentheorie (vgl. S. 5/6) ist zu erwarten, daß neben den „normalen" Gasionen auch einerseits solche großer Beweglichkeit (Elektron- und Atom- oder Molekülionen), andererseits durch Anlagerung an schwere adsorbierende Kerne entstandene Ionen sehr geringer Beweglichkeit nachweisbar sein müßten; ferner daß der vielfach angenommene Vorgang einer Bildung von Molekülkomplexen, die in den normalen Ionen vorliegen, in seinem zeitlichen Verlauf durch Änderungen der Beweglichkeit erkennbar sein könnte; endlich daß im Bereiche der normalen Ionen eventuell bestimmte, durch diskrete Beweglichkeitswerte gleicher Größenordnung charakterisierte Gruppen unterscheidbar sein könnten.

---

[1]) A. BLANC, Bull. Soc. Franc. de phys. 1908, 156.
[2]) E. M. WELLISCH, Proc. Roy. Soc. London (A) 82, 500. 1909.
[3]) G. ROTHGIESSER, Dissert., Freiburg i. B., 1913.
[4]) G. C. GRINDLEY und A. M. TYNDALL, Phil. Mag. (6) 48, 711. 1924.
[5]) H. A. ERIKSON, Phys. Rev. (2) 24, 502. 1924; 25, 890. 1925; 26, 465. 1925; 28, 372. 1926; 30, 339. 1927.
[6]) E. RUTHERFORD, Phil. Mag. (6) 5, 95. 1903.
[7]) H. GERDIEN, Untersuchungen über radioaktive Induktionen in der Atmosphäre, Berlin 1907.
[8]) H. W. SCHMIDT, Phys. ZS. 9, 184. 1908.
[9]) J. FRANCK, Verh. d. D. Phys. Ges. 11, 397. 1909.
[10]) J. FRANCK und L. MEITNER, Verh. d. D. Phys. Ges. 13, 671. 1911.
[11]) E. M. WELLISCH, Verh. d. D. Phys. Ges. 13, 159. 1911.
[12]) S. RATNER, C. R. 155, 453. 1912.
[13]) H. A. ERIKSON, Phys. Rev. (2) 25, 890. 1925; 26, 629. 1925.
[14]) P. W. BURBIDGE und N. S. ALEXANDER, Proc. Phys. Soc. London 40, 149. 1928.

Ohne diese mit der theoretischen Erklärung der Ionenbewegung zusammenhängenden Fragen hier kritisch zu behandeln (vgl. hierüber Kap. VII), soll zunächst das aus Beweglichkeitsmessungen stammende empirische Material zusammengestellt werden.

a) Negative Ionen großer Beweglichkeit.

Abgesehen von Fällen, wo Gase hoher Temperatur (vgl. Beitrag „Flammenleitung") in Betracht kommen oder wo bei geringem Druck und großen Feldstärken die Anwendung des Beweglichkeitsbegriffes unzweckmäßig wird (vgl. Kap. V, § 3), finden sich bisweilen auch in Gasen normaler Temperatur und Dichte und bei nicht zu hohen (zur Einleitung einer Stoßionisierung noch nicht befähigten) Feldstärken abnorm große Beweglichkeiten für negative Ionen. FRANCK[1]) hat zuerst nachgewiesen, daß in einigen Gasen (Ar, He, N_2) bei äußerster Reinheit negative Ionen auftreten, deren Beweglichkeit einige hundertmal größer ist als der Normalwert, daß aber schon geringe Beimengungen anderer Gase, insbesondere solcher von elektronegativem Charakter, die Werte herabsetzen und den normalen annähern. Z. B. findet FRANCK bei normalen Werten von v_1

in N_2; Ar; He
$v_2 = 120;\ 206;\ 500\ \text{cm}^2/\text{Volt}\cdot\text{sec}$

Bestätigt und ergänzt wurden diese Resultate durch die Untersuchungen von HAINES[2]), WELLISCH[3]), YEN[4]), LOEB[5]), NOLAN[6]) und WAHLIN[7]). So wurden auch in reinem Wasserstoff Beweglichkeiten bis zu 41 $\text{cm}^2/\text{Volt}\cdot\text{sec}$ gefunden (HAINES), ebenso in Dampf von Pentan-Hexan (WELLISCH).

Der Befund, daß mehrere bestimmte Werte großer Beweglichkeiten in einem Gase auftreten (HAINES, NOLAN) wurde von anderen Autoren bestritten (YEN, BLACKWOOD[8])). Nach LOEB und WAHLIN ist auch bei Atmosphärendruck die Beweglichkeit der schnellen Ionen eine Funktion der Feldstärke und zwar (im Gegensatz zu den S. 66 besprochenen Ergebnissen bei kleinem Druck) nimmt mit wachsender Feldstärke die

[1]) J. FRANCK, Verh. d D. Phys. Ges. **12**, 291, 613. 1912; Jahrb. Rad. u. El. **9**, 235. 1912.
[2]) W. B. HAINES, Phil. Mag. (6) **30**, 503. 1915; **31**, 339. 1916.
[3]) E. M. WELLISCH, Phil. Mag. (6) **34**, 33. 1917.
[4]) K. L. YEN, Phys. Rev. (2) **11**, 337. 1918.
[5]) L. B. LOEB, Phys. Rev. (2) **23**, 157. 1924; **25**, 101. 1925.
[6]) J. J. NOLAN, Phys. Rev. (2) **24**, 16. 1924.
[7]) H. B. WAHLIN, Phys. Rev. (2) **23**, 169. 1924; **27**, 588. 1926.
[8]) O. BLACKWOOD, Phys. Rev. (2) **20**, 499. 1922.

Beweglichkeit ab (die auf $\mathfrak{E} = 0$ extrapolierten Werte reichen bis $v_2 = 10^4$).

b) Gruppen von normalen Ionen verschiedener Beweglichkeit und Abhängigkeit vom Alter.

Auch bei Ionen (positiven und negativen), deren Beweglichkeit von der Größenordnung der normalen ist ($1\,cm^2/Volt \cdot sec$) glaubten einige Autoren die Existenz verschiedener Gruppen nachweisen zu können aus Knicken in der Stromspannungskurve, wie sie bei den S. 55 erwähnten Methoden bereits besprochen wurden (J. J. und P. J. NOLAN[1]), WAHLIN[2])), während andere Autoren dies bestreiten (BLACKWOOD[3]) und BUSSE[4])) oder wenigstens auf die Unsicherheit des Verfahrens hinweisen, da die tatsächlich abgerundeten „Knickstellen" nur schwer von den durch Beobachtungsfehler entstandenen Unregelmäßigkeiten der Kurve unterschieden werden können (YEN[5]), PRZIBRAM[6])). Verwandt damit sind die Versuche, Ionen geringen Alters zu untersuchen und aus höheren Beweglichkeitswerten auf Zwischenstufen zwischen Elektron-, bzw. monomolekularen Ionen und Molekülkomplexen der stabilen Sorte zu schließen (BECKER[7]), ALTBERG[8]), WAHLIN[9]), ERIKSON[10]), TYNDALL und GRINDLEY[11]), VALASEK[12])).

Gegen die älteren Versuche lassen sich Einwände erheben, die das Resultat einer mit der Zeit abnehmenden Beweglichkeit als nicht ganz zuverlässig erscheinen lassen. Nach den neueren Ergebnissen ERIKSONS sind in Luft die Anfangsbeweglichkeiten der positiven und negativen Ionen gleich groß, die des positiven sinkt aber sehr rasch (in Bruchteilen einer Sekunde) auf den normalen Wert — was von ihm so gedeutet

---

[1]) J. J. NOLAN, Proc. Roy. Irish Acad. **33** (A), 9. 1916; **35** (A), 38, 1920; Proc. Roy. Soc. (A) **94**, 112. 1918. Phys. Rev. (2) **24**, 16. 1924. P. J. NOLAN, Phys. Rev. (2) **18**, 185. 1921; Phil. Mag. (7) **1**, 417. 1926.

[2]) H. B. WAHLIN, Phil. Mag. (6) **49**, 566. 1925.

[3]) O. BLACKWOOD, Phys. Rev. (2), **16**, 85. 1920; **20**, 499; 1922; Proc. Nat. Acad. Amer. **6**, 253. 1920.

[4]) W. BUSSE, Ann. d. Phys. (4) **76**, 493. 1925; **81**, 262. 1926; **82**, 697. 1927.

[5]) K. L. YEN, Phys. Rev. (2) **11**, 337. 1915.

[6]) K. PRZIBRAM, Handbuch d. Physik, Bd. XXII, S. 329. 1926.

[7]) A. BECKER, Ann. d. Phys. (4) **36**, 209. 1911.

[8]) W. ALTBERG, Ann. d. Phys. **37**, 849. 1912.

[9]) H. B. WAHLIN, Phys. Rev. (2) **20**, 267. 1922; Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 606. 1925.

[10]) H. A. ERIKSON, Phys. Rev. (2) **17**, 400. 1921; **18**, 100. 1921; **19**, 275. 1922; **20**, 117. 1922; **21**, 720. 1923; **23**, 110. 1924; **24**, 502. 1924; **26**, 465. 1925; **29**, 215. 1927.

[11]) A. M. TYNDALL und G. C. GRINDLEY, Proc. Roy. Soc. London (A) **110**, 358. 1926.

[12]) L. M. VALASEK, Phys. Rev. (2) **29**, 542. 1927.

wurde, daß ursprünglich beide Ionen monomolekular seien. Die Zeitdauer der Umwandlung (nach einem Exponentialgesetz erfolgend gedacht) wurde von VALASEK bestimmt und von der Feuchtigkeit abhängig gefunden, z. B.: Halbierungszeit $= 13 \cdot 10^{-3}$ sec bei 33 % relativer Feuchtigkeit, $= 35 \cdot 10^{-3}$ sec bei 80 %.

Ebenso glaubte BUSSE[1]) in ganz trockener Luft übernormale Beweglichkeiten (bis zu 15 cm²/V. sec.) monomolekularen Trägern zuschreiben zu können, während SCHILLING[2]) diese Auffassung widerlegte (vgl. Kap. VII).

c) Langsame Ionen.

Ionen, deren Beweglichkeit von viel geringerer Größenordnung ($\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{10000}$) als die der normalen ist, wurden bei den verschiedensten Arten der Ionisierung gefunden, so in elektrolytisch entwickelten oder bei chemischen Reaktionen entstandenen Gasen [TOWNSEND[3]); E. BLOCH[4])], in Flammengasen [Mc CLELLAND[5]); E. BLOCH[6]); de BROGLIE[7])], in ultraviolett durchstrahlter Luft [LENARD[8]); Mc CLELLAND und Mc HENRY[9])], beim Zerspritzen von Flüssigkeiten oder Durchperlen von Gasen durch Flüssigkeiten [KÄHLER[10]); ASELMANN[11]); L. BLOCH[12]); BECKER[13])], bei Phosphoroxydation [HARMS[14]); E. BLOCH[14]), BUSSE[15])], in der Umgebung glühender Körper [Mc CLELLAND[15]); RUTHERFORD[16]); DE BROGLIE[17]); TYNDALL und GRINDLEY[18])]; bei Ionisierung

---

1) W. BUSSE, Ann. d. Phys. (4) **81**, 587. 1926; **82**, 697. 1927; **84**, 327, 1927.
2) H. SCHILLING, Ann. d. Phys. **83**, 23. 1927.
3) J. S. TOWNSEND, Phil. Mag. (5) **45**, 125. 1898.
4) E. BLOCH, Ann. chim. phys. **4**, 25. 1905.
5) J. A. MC CLELLAND, Phil. Mag. (5) **46**, 29. 1898; Proc. Cambridge Phil. Soc. **10**, 241. 1899.
6) E. BLOCH, C. R. **140**, 1327. 1905.
7) M. DE BROGLIE, C. R. **144**, 563, 1153. 1907; **146**, 624, 1010. 1908; Le Rad. , 106. 1911.
8) P. LENARD, Ann. d. Phys. (4) **3**, 298. 1900; P. LENARD und C. RAMSAUER, Heidelberger Acad. Ber. 1910, Abh. Nr. 28, 31 und 32.
9) J. A. MC CLELLAND und J. J. MC HENRY, Proc. Dublin Roy. Soc. **16**, 82. 1921.
10) K. KÄHLER, Ann. d. Phys. (4) **12**, 1119. 1903; **36**, 209. 1911.
11) E. ASELMANN, Ann. d. Phys. (4) **19**, 960. 1906.
12) L. BLOCH, C. R. **145**, 54. 1907; **149**, 278. 1909; **150**, 694, 967. 1910; Le Rad. , 354. 1910.
13) A. BECKER, Ann. d. Phys. (4) **31**, 98. 1910; **36**, 209. 1911.
14) F. HARMS, Habilit.schrift, Würzburg 1904.
15) W. BUSSE, Ann. d. Phys. (4) **82**, 697, 873. 1927; **83**, 80. 1927.
16) E. RUTHERFORD, Phys. Rev. **13**, 321. 1901.
17) M. DE BROGLIE, C. R. **146**, 624. 1908.
18) A. TYNDALL und G. C. GRINDLEY, Phil. Mag. (6) **47**, 689. 1924.

durch Kathodenstrahlen [Becker und Bärwald[1])] und durch α-Strahlen [Hess[2])].

In der freien Atmosphäre wurden solche langsamen Ionen von der Beweglichkeit etwa $3 \cdot 10^{-4}$ cm²/Volt·sec zuerst von Langevin[3]) festgestellt, so daß der zunächst auf luftelektrischem Gebiete gebrauchte Ausdruck „Langevinionen" als Synonym für „langsame Ionen" später auch in Fällen angewandt wurde, wo nach den oben zitierten Arbeiten anderen Autoren die Priorität zukommt. Die langsamen Ionen der freien Atmosphäre wurden dann vom Standpunkt der Luftelektrizität aus untersucht von Knoll[4]), Mc Clelland und Kennedy[5]), Pollock[6]), Lusby[7]), Dorno[8]), Gockel[9]), Rampa[10]), J. J. Nolan, Boylan und de Sachy[11]) und Booth[12]).

Die Beweglichkeit der langsamen Ionen ist keine scharf bestimmte Größe, sondern variiert in verschiedenen Fällen von etwa 0,1 bis zu $2 \cdot 10^{-4}$ cm²/Volt·sec herab; häufig ist das allmähliche Absinken der Beweglichkeit in ihrem zeitlichen Verlauf zu verfolgen [Mc Clelland[13]); E. Bloch[14])]. Manche Autoren schlossen in der S. 70 erwähnten Weise auf das Vorhandensein von einigen Gruppen langsamer Ionen, derart daß bei bestimmten Werten der Beweglichkeit Häufigkeitsmaxima auftreten [Mc Clelland und Nolan[15]); J. J. Nolan[16]), P. J. Nolan[17])]; so findet z. B. der letztgenannte Autor in Übereinstimmung mit J. J. Nolan bei Ionen, die durch Zerstäuben von Wasser erzeugt wurden,

---

1) A. Becker und H. Bärwald, Heidelberger Akad. Ber. 1909, Abh. Nr. 4.
2) V. F. Hess, Wiener Ber. **128**, 1029. 1919; **129**, 565. 1920.
3) P. Langevin, C. R. **140**, 232, 305. 1905; Le Rad. **4**, 218. 1907.
4) H. Knoll, Wiener Ber. **115**, 161. 1906.
5) J. A. Mc Clelland und H. Kennedy, Proc. Roy. Irish Acad. **30**, 79. 1912; Le Rad. **10**, 392. 1913; H. Kennedy, Proc. Roy. Irish Acad. **32** 1, 1916.
6) J. Pollock, Le Rad. **6**, 129. 1909; Phil. Mag. (6) **29**, 514, 936. 1915.
7) Lusby, Proc. Roy. Soc. New South Wales **43**, 55. 1909.
8) C. Dorno, Licht und Luft im Hochgebirge, Braunschweig 1911.
9) A. Gockel, Neue Denkschr. Schweiz. Naturf. Ges. **44**, Abh. Nr. 1, 1917.
10) E. Rampa, Dissert. Freiburg i. S. (ohne Jahreszahl).
11) J. J. Nolan, R. K. Boylan und G. P. de Sachy, Proc. Roy. Irish Acad. **37**, 1. 1925; J. J. Nolan und G. P. de Sachy, Proc. Roy. Irish. Acad. **37**, 71. 1927.
12) E. H. Booth, Proc. Roy. Soc. New South Wales **57**, 173. 1923.
13) J. A. Mc Clelland, Phil. Mag. (5) **46**, 29. 1898; Proc. Cambr. Phil. Soc. **10**, 241. 1899.
14) E. Bloch, C. R. **140**, 1327. 1905.
15) J. A. Mc Clelland und P. J. Nolan, Proc. Roy. Irish Acad. **33**, 29. 1916.
16) J. J. Nolan, Proc. Roy. Irish. Acad. **33**, 9. 1916.
17) P. J. Nolan, Phys. Rev. (2) **18**, 185. 1921; Phil. Mag. (7) **1**, 417. 1926.

solche Maxima bei 0,27; 0,047 und 0,012 cm²/Volt·sec. Doch wird dies von BLACKWOOD[1]) und von BUSSE[2]) bestritten, die kontinuierliche Verteilung erhalten.

Bei den langsamen Ionen der freien Atmosphäre fand LANGEVIN (loco cit.) nur solche von der Beweglichkeit $v = 3 \cdot 10^{-4}$ cm²/Volt·sec und keine zwischen diesen und den normalen liegenden Werte. Dagegen beobachtete zuerst POLLOCK (l. c.), später auch LUSBY (l. c.), KNOCHE[3]), GOCKEL (l. c.) und RAMPA (l. c.) die Existenz von Ionen mittlerer Beweglichkeit, sogenannte „intermediäre" Ionen mit $v = 0{,}1$ bis 0,01 cm²/Volt·sec. Nach POLLOCK sind sie bei hoher absoluter Feuchtigkeit nicht stabil, sondern wandeln sich in die Langevinionen um. Die langsamen Ionen in der freien Atmosphäre sind zunächst luftelektrisch von großer Bedeutung, da sie oftmals an Zahl die vorhandenen normalen Ionen weitaus übertreffen: $n = 60\,000$ cm⁻³ nach LANGEVIN, 1000 bis 60 000 je nach den lokalen und meteorologischen Verhältnissen nach anderen Autoren gegenüber etwa 600 bis 800 normalen Ionen pro cm³; trotz dieser Überzahl liefern sie zwar nur einen geringen Beitrag zur Leitfähigkeit der Atmosphäre, bedingen aber (bei ungleicher Zahl der positiven und der negativen) hauptsächlich deren Raumladung; auch bewirken sie, daß die nach der Strömungsmethode bestimmten Beweglichkeiten der normalen Ionen als Mittelwerte (vgl. S. 55) zu klein ausfallen, wie dies aus den darauf bezüglichen Messungen von GERDIEN[4]), MACHE und SCHWEIDLER[5]), ELSTER, GEITEL und HARMS[6]), DAUNDERER[7]), GOCKEL[8]), KNOCHE (loco cit.), BERNDT[9]), DOBSON[10]), KOHLRAUSCH[11]), WIGAND[12]) und BAUER und SWANN[13]) hervorgeht.

---

[1]) O. BLACKWOOD, Proc. Nat. Acad. Amer. **6**, 253. 1920; Phys. Rev. (2) **16**, 85. 1920; **20**, 499. 1922.

[2]) W. BUSSE, Ann. d. Phys. (4) **81**, 262. 1926; **82**, 697. 1927.

[3]) W. KNOCHE, Phys. ZS. **13**, 322. 1912.

[4]) H. GERDIEN, Phys. ZS. **4**, 632. 1903.

[5]) H. MACHE und E. v. SCHWEIDLER, Phys. ZS. **6**, 71. 1905; E. v. SCHWEIDLER, Wiener Ber. **113**, 1433. 1904.

[6]) J. ELSTER, H. GEITEL und F. HARMS, Terr. Magn. **11**, 1. 1906.

[7]) A. DAUNDERER, Phys. ZS. **10**, 113. 1909.

[8]) A. GOCKEL, Meteorol. ZS. **25**, 9. 1908.

[9]) G. BERNDT, Phys. ZS. **12**, 1125. 1911.

[10]) G. DOBSON, Met. Off. Geophys. Mem. 1914, Nr. 7.

[11]) K. W. F. KOHLRAUSCH, Wiener Ber. **123**, 1929. 1914.

[12]) A. WIGAND, Phys. ZS. **22**, 36. 1921.

[13]) L. A. BAUER und W. F. G. SWANN, Yearbook Carnegie Instit. Nr. **15**, 1916; Nr. **16**, 1917; Nr. **17**, 1918.

Außerdem sind die langsamen Ionen auch abgesehen von dieser luftelektrischen Bedeutung für allgemeine Untersuchungen über Ionisationserscheinungen von Wichtigkeit, weil sie die Wiedervereinigung beeinflussen und — besonders bei geringer Ionisierungsstärke — die Gültigkeit des „linearen" Wiedervereinigungsgesetzes (vgl. S. 36) bedingen.

§ 5. Der Diffusionskoeffizient der Ionen.

a) Definition und Beziehung zur Beweglichkeit.

Indem man die Ionen eines Gases als besondere Molekelart auffaßt und die allgemeinen Überlegungen der kinetischen Gastheorie auf sie anwendet, gelangt man zum Resultat, daß auch bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes eine Strömung der Ionen von Stellen größerer zu solchen geringerer Konzentration auftritt. Der Diffusionskoeffizient D der Ionen ist dann — analog wie für gewöhnliche Molekeln — definiert durch die Gleichungen:

$$Z_x = -D\frac{\partial n}{\partial x};\; Z_y = -D\frac{\partial n}{\partial y};\; Z_z = -D\frac{\partial n}{\partial z}$$

$$\text{oder: } \frac{\partial n}{\partial t} = D\left[\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}\right]$$

wobei $n = f(x, y, z)$ die Zahl der Ionen in der Volumeinheit, Z_x, Z_y, Z_z, die Zahl der in der Richtung der drei Achsen pro Zeiteinheit durch die Flächeneinheit wandernden Ionen und $\frac{\partial n}{\partial t}$ die zeitliche Änderung der Ionenzahl an einer bestimmten Stelle bezeichnet. Der Definition entsprechend ist die Dimension von D gegeben durch $[D] = [l^2 t^{-1}]$, also D in cm^2/sec anzugeben.

Bezeichnet N die Gesamtzahl der Molekeln in 1 cm^3 eines Gases, p dessen Druck (in Dyn/cm^2), so kann man $p' = \frac{n}{N} p$ als „Partialdruck der Ionen" an einer bestimmten Stelle auffassen. Die Gleichung $Z_x = -D\frac{\partial n}{\partial x} = -D\frac{N}{p}\frac{\partial p'}{\partial x} = n w'$ liefert für die mittlere Geschwindigkeit w' der Ionen im Diffusionsstrom den Wert $w' = -\frac{DN}{pn}\cdot\frac{\partial p'}{\partial x}$ und daher (weil $-\frac{\partial p'}{\partial x}$ die durch die Ungleichförmigkeit des Partialdruckes erzeugte Kraft auf die Volumeinheit darstellt, also $-\frac{1}{n}\frac{\partial p'}{\partial x}$ die auf ein einzelnes Ion wirkende Kraft ist) den Wert $\omega = \frac{Dn}{p}$ für die stationäre Geschwin-

:igkeit, die ein Ion unter der dauernden Einwirkung der Kraft 1 an-
ımmt. Andererseits folgt aus der Definition der Beweglichkeit: wahre
}eschwindigkeit $w = \mathfrak{E} \cdot v = \frac{v}{e} \cdot \mathfrak{E} e$, daß $\omega = \frac{v}{e}$ ist.

Es gilt also allgemein die nach ihrem Urheber benannte „Townendsche Beziehung"[1]):

$$v = \frac{D N e}{p}$$

Bei Atmosphärendruck und 0^0 C wird $p = 1{,}013 \cdot 10^6$ Dyn/cm², I = Loschmidtsche Zahl = $2{,}70 \cdot 10^{19}$ cm⁻³ und daher

$v = 1{,}28 \cdot 10^4 D$ in elektrostat. Einh.

bzw. $v = 42{,}7\ D$ in cm²/Volt·sec.

Nach LENARD[2]) ist die Townsendsche Gleichung zu korrigieren in: $= \frac{1+\mu}{2} \cdot \frac{D N e}{p}$, wobei μ der Quotient: Masse des Ions/(Masse des ons + Masse der Gasmolekel) ist. Der Lenardsche Faktor $\frac{1+\mu}{2}$ ist lso im allgemeinen < 1, aber praktisch $= 1$, wenn die Ionenmasse roß gegen die Gasmolekelmasse ist.

b) Methoden zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten.

1. Strömung durch eine Röhre. Wenn ein ionisiertes Gas em Poiseuilleschen Gesetze entsprechend eine Röhre vom Radius durchströmt, so wird — zunächst abgesehen von der Wiedervereinigung - die Ionenzahl infolge des Diffusionsstromes gegen die Wand hin bnehmen und zwar einerseits von innen nach außen, andererseits vom nfang zum Ende des Rohres. Wie TOWNSEND[3]) gezeigt hat, gilt dann ie Differentialgleichung:

$$D\left[\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial n}{\partial r}\right] = \frac{D}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r\frac{\partial n}{\partial r}\right] = \frac{2\bar{u}}{a^2}(a^2 - r^2)\frac{\partial n}{\partial x}$$

'obei r den Abstand von der Achse, x die Entfernung vom Rohranfang, die mittlere Geschwindigkeit des Gasstromes bezeichnet.

---

[1]) J. S. TOWNSEND, Trans. Roy. Soc. (A) **193**, 129. 1899.

[2]) P. LENARD, Ann. d. Phys. (4) **60**, 329. 1919; **61**, 665. 1920.

[3]) J. S. TOWNSEND, Trans. Roy. Soc. (A) **193**, 129, 1899. vgl. auch . J. THOMSON, Cond. of el. thr. gases, 1. ed. (1903) S. 22ff.; 2. ed. (1906), S. 2ff; J. S. TOWNSEND Electricity in gases, Oxford 1915, S. 138ff.

Als Lösung ergibt sich, daß die Zahl der Ionen, welche in der Zeiteinheit einen Querschnitt des Rohres in der Distanz x passieren, in der Form darstellbar ist:

$$Z(x) = 4\,Z_0 \sum_1^\infty {}^i\, c_i \cdot e^{-b_i \xi}.$$

wobei c und b Konstanten, $\xi = \frac{D\,x}{2\,a^2\,\bar{u}}$ und alle unter dem Summenzeichen stehenden Größen dimensionslose Zahlen sind.

Für die ersten zwei Glieder dieser rasch konvergierenden Reihe gelten die numerischen Werte:

$$c_1 = 0{,}1952;\ b_1 = 7{,}313$$
$$c_2 = 0{,}0243;\ b_2 = 44{,}56$$

Werden in zwei Versuchen Rohrlängen l_I und l_{II} verwendet und die Zahl der austretenden Ionen in einem angesetzten Zylinderkondensator von der Art des Ebertschen Ionenzählers gemessen, so kann aus

$$\frac{\xi_I}{\xi_{II}} = \frac{l_I}{l_{II}} \quad \text{und} \quad \frac{Z_I}{Z_{II}} = \frac{c_1\,e^{-b_1 \xi_I} + c_2\,e^{-b_2 \xi_I}}{c_1\,e^{-b_1 \xi_{II}} + c_2\,e^{-b_2 \xi_{II}}}$$

auf graphischem Wege ξ_I und damit (bei bekanntem a und ū) der Diffusionskoeffizient D ermittelt werden.

Bei Townsends Versuchen erfolgte die Ionisierung des Gases vor Eintritt in die Röhre durch Röntgenstrahlung; statt einzelner Röhren wurden zwei Sätze von je 12 parallel geschalteten gleichlangen Röhrchen ($a = 0{,}3$ cm, $l_I = 1$ cm, $l_{II} = 10$ cm) verwendet, bzw. Sätze von 24 Röhrchen ($a = 0{,}1$ cm, $l_I = 0{,}5$ cm, $l_{II} = 4$ cm). Aus der Zeit, die das Gas braucht, um die Röhren zu durchströmen, kann nachträglich ein Korrektionsglied für den Wiedervereinigungsverlust berechnet werden.

2. Aus der Ionenzahl in Plattenkondensatoren. Wie bereits S. 41 ausgeführt wurde, ist bei konstanter Ionisierungsstärke q in einem ebenen Kondensator von sehr kleiner Plattendistanz 2a der Ionenverlust durch Wiedervereinigung zu vernachlässigen gegen den durch Diffusion und es gilt:

$$n(x) = \frac{q}{2\,D}\,(a^2 - x^2) \quad \text{und} \quad \bar{n} = \frac{q\,a^2}{3\,D}.$$

Prinzipiell ließe sich daher D bestimmen aus dem Sättigungsstrom pro Flächeneinheit (2 a q) und der Gesamtzahl der Ionen pro Flächeneinheit ($2a\bar{n}$), indem durch Anlegen eines starken Feldes der Raum

vollständig entionisiert wird (vgl. Kap. IV, § 2). Praktisch ist aber diese Methode nicht anwendbar, da der Voraussetzung nach ($\alpha n^2 \ll q$) sowohl Ionenzahl $\bar{n}$ als Abstand a klein sein müssen, also $2a\bar{n}$ sehr klein und daher ungenau zu messen ist. Mittelbar kann aber $\bar{n}$ berechnet werden aus der Leitfähigkeit $\Lambda = \bar{n}e(v_1 + v_2)$, wenn diese aus der Stromstärke bei sehr kleinen Spannungen (Ohmscher Strom) bestimmt wird. Mit Berücksichtigung von Korrektionsgliedern (wegen Veränderung der Ionenverteilung durch das Feld) ergibt sich für das Verhältnis des schwachen Ohmschen Stromes I zum Sättigungsstrom S:

$$\frac{I}{S} = \frac{e^m + 1}{e^m - 1} - \frac{2}{m}, \text{ wobei } m = \frac{v_1}{D_1} E = \frac{v_2}{D_2} E$$

ist. Diese Methode, die also die Kenntnis der Beweglichkeit voraussetzt, bzw. den durch die Townsendsche Gleichung gegebenen Quotienten $\frac{v}{D}$ mißt, wurde von LANGEVIN[1]) angegeben und von SALLES[2]) praktisch durchgeführt.

c) Resultate der Messungen von Diffusionskoeffizienten.

Die Messungen von TOWNSEND[3]) ergaben zunächst, daß D unabhängig von der Art der Ionisierung ist (Röntgenstrahlen, Becquerelstrahlen, ultraviolettes Licht und Spitzenentladung als Ionisatoren).

Gas	Autor	D_1	D_2
Luft (trocken)	TOWNSEND	0,028	0,043
Luft (trocken)	SALLES	0,032	0,042
Luft (trocken)	FRANCK u. WESTPHAL[4])	0,029	0,045
Luft (feucht)	TOWNSEND	0,032	0,035
Sauerstoff (trocken)	TOWNSEND	0,025	0,0396
Sauerstoff (trocken)	SALLES	0,030	0,041
Sauerstoff (feucht)	TOWNSEND	0,0288	0,0358
Kohlendioxyd (trocken)	TOWNSEND	0,023	0,026
Kohlendioxyd (trocken)	SALLES	0,025	0,26
Kohlendioxyd (feucht)	TOWNSEND	0,0245	0,0255
Wasserstoff (trocken)	TOWNSEND	0,123	0,190
Wasserstoff (feucht)	TOWNSEND	0,128	0,142
Stickstoff (trocken)	SALLES	0,029	0,041

1) P. LANGEVIN, Le Rad. **10**, 113. 1913.
2) E. SALLES, Le Rad **10**. 119. 1913.
3) J. S. TOWNSEND, Trans. Roy. Soc. (A) **193**, 129. 1899; **195**, 259. 1900.
4) J. FRANCK und W. WESTPHAL, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 146, 276. 1909.

Nach den Messungen von SALLES[1]) sowie HENSEL[2]) ist D auch unabhängig vom Material der Röhrchen (an verschiedenen Metallen und Isolatoren geprüft). Wie theoretisch vorauszusehen, erweist sich D als umgekehrt proportional zum Gasdruck (TOWNSEND, SALLES).

Absolute Werte von D in cm^2/sec enthält vorstehende Tabelle.

SECHSTES KAPITEL.

Die elektrischen Ströme in ionisierten Gasen.

§ 1. Einleitung.

In einem Gase, das der Einwirkung von Ionisatoren unterliegt, stellt sich bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes ein Gleichgewichtszustand her, bei dem die Neuerzeugung von Ionen durch die ionenvernichtenden Vorgänge (Wiedervereinigung, Adsorption an den Wänden und im Gas suspendierten Adsorptionskernen, vgl. Kap. III) kompensiert wird. Wenn nun im Gase ein elektrisches Feld erregt wird, so wandern die Ionen längs der Kraftlinien mit einer der Feldstärke und ihrer Beweglichkeit proportionalen Geschwindigkeit und erzeugen so einen elektrischen Strom. Die Aufgabe dieses Kapitels ist es, die Abhängigkeit der Stromstärke von der Stärke der Ionisierung, den charakteristischen Konstanten des Gases (Koeffizienten der Wiedervereinigung und der Diffusion, Ionenbeweglichkeit) sowie von den Dimensionen des Gasraumes und von der angelegten Spannung, bzw. Feldstärke darzustellen. Dabei wird — entsprechend der S. 9 gegebenen Abgrenzung — abgesehen von Fällen, in denen die Feldstärke hinreichend groß zur Einleitung von Stoßionisierung ist, von Leitung in verdünnten Gasen, wo nicht mehr Proportionalität zwischen Ionengeschwindigkeit und Feldstärke besteht, und von den Vorgängen der Flammenleitung.

Die Komplikation der Gesetze rührt davon her, daß zunächst im allgemeinen der Ionisationszustand des Gases nicht an allen Stellen derselbe ist, ferner daß, selbst wenn ursprünglich dieser Spezialfall vorliegen sollte, der vorherige Gleichgewichtszustand durch den elektrischen Strom gestört wird und daß Raumladungen im Gase und damit wieder Änderungen der anfänglichen Feldverteilung hervorgerufen werden.

Eine vollständige theoretische Lösung des Problems existiert nicht; es sollen daher hier die wichtigsten Spezialfälle, die im allgemeinen nur

[1]) E. SALLES, C. R. **147**, 627. 1908; **151**, 712. 1910; Le Rad. **7**, 362. 1910; Ann. chim. phys. (9) **2**, 273. 1914.

[2]) E. HENSEL, Phys. ZS. **13**, 666. 1912.

idealen Grenzfällen entsprechen, näher behandelt werden. Zusammenfassende Darstellungen sind in der Fußnote[1]) angegeben.

Bei der Einteilung in Untergruppen soll zunächst zwischen Stromleitung in ruhenden und in bewegten Gasen unterschieden werden; ferner im ersten Falle zwischen Ionisierung im ganzen Volumen („Volumionisierung") und einer auf eine Oberflächenschichte beschränkten Ionisierung („Oberflächenionisierung"). Endlich sollen durch mehr oder weniger weitgehende Vernachlässigung erreichte verschiedene Grade der Annäherung besprochen werden.

Zunächst sollen zur Übersicht die wichtigsten immer wiederkehrenden Bezeichnungen zusammengestellt werden. Vorausgesetzt ist dabei die Anwendung des elektrostatischen Maßsystems und zur Abkürzung der Angaben sind die S. 50 zitierten Benndorfschen Einheitssymbole verwendet.

Übersicht der Bezeichnungen und Einheiten:

V = Volumen des Gasraumes (cm^3).
E = Spannung (Ves).
$\mathfrak{E}$ = Feldstärke (Ves/cm).
I = Stromstärke (Aes).
S = Sättigungs-Stromstärke (Aes).
i = Stromdichte (Aes/cm^2).
s = Dichte des Sättigungsstromes (Aes/cm^2)
$L = \frac{I}{E}$ = Leitwert (Aes/Ves).
C = Kapazität eines Kondensators (cm).
$\Gamma = \frac{1}{4\pi C}$ = Widerstandskapazität eines Raumes zwischen zwei Kondensatorbelegungen (cm^{-1}).
$\Lambda = (\lambda_1 + \lambda_2)$ = Leitfähigkeit eines ionisierten Gases (sec^{-1}).
$\lambda_1 = n_1 e v_1$ = polare Leitfähigkeit der positiven Ionen.
$\lambda_2 = n_2 e v_2$ = polare Leitfähigkeit der negativen Ionen.
$n_1 (n_2)$ = Zahl der positiven (negativen) Ionen in der Volumeinheit (cm^{-3}).

---

[1]) J. J. Thomson, Discharge of electricity through gases, Westminster 1898; deutsch von P. Ewers, Leipzig 1900; Conduction of electricity through gases, 1. edit. Cambridge 1903, Kap. III; 2. edit. 1906; deutsch von E. Marx, Leipzig 1906. J. Stark, Die Elektrizität in Gasen, Leipzig 1902. J. S. Townsend, Electricity in gases, Oxford 1915; deutsch in E. Marx, Handbuch der Radiologie, Bd. I. R. Seeliger, Die Ionisation der Gase, in L. Graetz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, Bd. III, § 7—10, 1920. H. Greinacher, Ionen und Elektronen, Leipzig 1924. M. v. Laue, Bewegung von Elektronen und Ionen in Kraftfeldern, in Marx Handbuch der Radiologie, Bd. VI, 1925. H. Stücklen, Die unselbständige Entladung zwischen kalten Elektroden, in H. Geiger und K. Scheel, Handbuch der Physik, Bd. XIV, Kap. 1, 1927.

$v_1(v_2)$ = Beweglichkeit der positiven (negativen) Ionen ($cm^2/Ves \cdot sec$).
$e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ Ces = Elementarquantum.
q = Ionisierungstärke ($cm^{-3}\ sec^{-1}$).
α = Wiedervereinigungskoeffizient der normalen Ionen ($cm^3 \cdot sec^{-1}$).
β' = Verschwindungskonstante (sec^{-1}) (vgl. S. 37).
k_0 = Zahl der ungeladenen Kerne in der Volumeinheit (cm^{-3}).
$k_1(k_2)$ = Zahl der positiven (negativen) Kerne in der Volumeinheit (cm^{-3}).
$D(D_1, D_2)$ = Diffusionskoeffizient der (positiven oder negativen) Ionen ($cm^2 \cdot sec^{-1}$).

§ 2. Ströme bei Volumionisation in ruhenden Gasen. (Erste Annäherung.)

Bereits auf S. 8 (Fig. 1) wurde qualitativ der Anstieg des Stromes mit der Spannung in einem ionisierten Gase dargestellt. Eine Formel für die Funktion $I = f(E)$ erhält man in erster Annäherung, wenn man bloß Wiedervereinigung zwischen normalen Ionen als ionenvernichtenden Prozeß betrachtet, dagegen von der Adsorption an den Wänden des Gefäßes und an den im Gas befindlichen Kernen absieht und ferner die durch den Strom erzeugten Raumladungen und Feldveränderungen vernachlässigt (THOMSON[1])). Vereinfacht wird die Darstellung, wenn man zunächst nicht die Frage nach der Stromstärke bei gegebener Spannung stellt, sondern einen (unterhalb des Sättigungswertes liegenden) Stromwert annimmt und die zugehörige Leitfähigkeit, bzw. Spannung zu berechnen sucht[2]).

Bei gegebener Stromstärke I ist die Bilanzgleichung zwischen Ionenerzeugung und -vernichtung für das ganze Volumen gegeben durch:

$$qeV = S = I + \alpha n^2 e V \tag{1}$$

worin die linke Seite die Zahl der erzeugten Ionen mal Ionenladung, die rechte den Verlust durch Abwanderung an die Elektroden und durch Wiedervereinigung angibt.

Für den stationären Zustand erhält man daraus:

$$n = \sqrt{\frac{S-I}{\alpha e V}} \tag{2}$$

und im Spezialfall unendlich kleiner Ströme:

$$n_0 = \sqrt{\frac{S}{\alpha e V}} \tag{2a}$$

und daher allgemein:

$$\frac{n}{n_0} = \sqrt{1 - \frac{I}{S}} \tag{3}$$

[1]) J. J. THOMSON, Electricity through gases, Cambridge 1897; deutsche Übersetzung 1900, S. 26 u. 27.

[2]) E. v. SCHWEIDLER, Wiener Ber. 113, 881. 1904.

Da nun stets $\Lambda = \mathrm{ne}\,(\mathrm{v}_1 + \mathrm{v}_2)$ und $\mathrm{L} = \frac{\Lambda}{\Gamma} = \Lambda \cdot 4\pi \mathrm{C}$ ist, gilt weiter:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{\mathrm{L}}{\mathrm{L}_0} = \sqrt{1 - \frac{\mathrm{I}}{\mathrm{S}}} \tag{3a}$$

worin $\Lambda_0 = \sqrt{\frac{\mathrm{q}}{\alpha}} \cdot \mathrm{e}\,(\mathrm{v}_1 + \mathrm{v}_2)$; $\mathrm{L}_0 = 4\pi \mathrm{C} \sqrt{\frac{\mathrm{q}}{\alpha}}\,\mathrm{e}\,(\mathrm{v}_1 + \mathrm{v}_2)$.

Die Leitfähigkeit, bzw. der Leitwert als Funktion der Stromstärke wird also durch eine Parabel („Thomsonsche Parabel") dargestellt (vgl. Fig. 13, Kurve *I*). Aus der allgemeinen Relation $\mathrm{I} = \mathrm{L\,E}$ findet man weiter:

$$\mathrm{E} = \frac{\mathrm{I}}{\mathrm{L}} = \frac{\mathrm{I}}{\mathrm{L}_0 \sqrt{1 - \frac{\mathrm{I}}{\mathrm{S}}}} \tag{4}$$

Fig. 13. Leitfähigkeitsstromkurve (*I*) und Spannungsstromkurven (*II*, *III*).

Aus der graphischen Darstellung der Funktion $\mathrm{L}_0\mathrm{E} = \mathrm{f}\,(\mathrm{I})$ (in der Fig. 13 einmal im natürlichen Maßstab (Kurve *II*) und auf $\frac{1}{10}$ verkleinert (Kurve *III*)) kann man daher durch Drehung um 90° (Vertauschung der Variablen) ein Bild der Stromspannungskurve erhalten. Will man rechnerisch — ohne Benutzung der graphischen Darstellung — $\mathrm{I} = \mathrm{f}\,(\mathrm{E})$ ermitteln, so ist nach GREINACHER[1]) eine brauchbare Näherungsformel:

$$\mathrm{I} = \mathrm{S}\left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{E\,L}_0}{\mathrm{S}}}\right) \tag{5}$$

Die vorstehenden Formeln, bzw. graphischen Darstellungen sind zwar nur eine erste Annäherung, aber speziell für kleine Spannungen (Ohmscher Strom) und für nahezu gesättigten Strom bei hohen Spannungen recht gute Annäherungen, so daß sie sich speziell für die in der Praxis häufige Aufgabe verwenden lassen, den Wert des (tatsächlich noch nicht erreichten) Sättigungsstromes durch Extrapolation zu finden. Speziell die experimentell aufgenommene parabolische Kurve *I* [$\mathrm{L} = \mathrm{f}\,(\mathrm{I})$], die am Ende steil abwärts geht, liefert extrapoliert den Schnittpunkt mit der Abszissenachse ($\mathrm{I} = \mathrm{S}$) viel schärfer als die Konstruktion einer Asymptote zur beobachteten Kurve $\mathrm{I} = \mathrm{f}\,(\mathrm{E})$.

[1]) H. GREINACHER, Ann. d. Phys. (4) 37, 561. 1912; Ionen und Elektronen, Leipzig 1924, S. 10.

Stärker sind dagegen die Abweichungen im mittleren Teile der Kurve bei halbgesättigtem Strome (vgl. später Fig. 14 auf S. 84).

Aus der Annäherungsformel (4) lassen sich ferner noch einige für experimentelle Anordnungen wichtige Folgerungen ziehen:

Um einen bestimmten Sättigungsgrad $\frac{I}{S}$, z. B. den Wert 0,99 zu erzielen, ist eine Spannung E erforderlich, deren Größe proportional der Wurzel aus der Ionisierungsstärke q, umgekehrt proportional der Ionenbeweglichkeit und — bei Plattenkondensatoren — proportional dem Quadrat der Plattendistanz ist. Bezeichnet man $\left(1 - \frac{I}{S}\right) = \varepsilon$ als „Sättigungsdefizit" des Stromes, so ist die erforderliche Spannung umgekehrt proportional zu $\sqrt{\varepsilon}$, also z. B. $\sqrt{10}$ mal so groß zu nehmen, wenn man vom Sättigungsgrad 0,99 auf 0,999 übergehen will.

§ 3. Ströme bei Volumionisierung in ruhenden Gasen. (Zweite Annäherung.)

Es sei noch immer zeitliche und räumliche Konstanz der Ionisierungsstärke q vorausgesetzt und der Ionenverlust durch Adsorption an Wänden und Kernen sowie die Diffusionsströme zwischen Stellen ungleicher Ionenkonzentration vernachlässigt, aber nunmehr der Umstand berücksichtigt, daß an den beiden Elektroden durch Abwandern der gleichnamig geladenen Ionen ein Überschuß der entgegengesetzt geladenen auftritt, also positive Raumladung nahe der Kathode, negative nahe der Anode.

Für den Spezialfall eines ebenen Kondensators gilt für die drei unbekannten Funktionen von x (x = der von der Anode aus gerechnete Abstand), nämlich n_1, n_2 und $\mathfrak{E}$, das folgende System simultaner Differentialgleichungen

$$q - \alpha n_1 n_2 = \frac{d}{dx}(n_1 v_1 \mathfrak{E}) \tag{1}$$

$$q - \alpha n_1 n_2 = -\frac{d}{dx}(n_2 v_2 \mathfrak{E}) \tag{2}$$

$$\frac{d\mathfrak{E}}{dx} = 4\pi (n_1 - n_2) e \tag{3}$$

wovon (1) und (2) den Ionenbilanzen für die positiven und negativen Ionen entsprechen und (3) die Umformung der Poissonschen Gleichung für die Raumladung ist. Dazu kommen noch die Grenzbedingungen:

$$x = 0;\ n_1 = 0$$
$$x = d;\ n_2 = 0$$
$$\int_0^d \mathfrak{E}\, dx = E$$

Aus (1) und (2) folgt unmittelbar:

$$4)\qquad \mathfrak{E} \cdot e\,(n_1 v_1 + n_2 v_2) = \text{const} = i$$

Durch Elimination der beiden Unbekannten n_1 und n_2 und die Substitution: $\mathfrak{E}^2 = y$ erhält man dann die Differentialgleichung (THOMSON[1])):

$$5)\qquad \frac{v_1 v_2}{8\pi e\,(v_1 + v_2)} \cdot \frac{d^2 y}{d x^2} = q - \frac{\alpha}{e^2 (v_1 + v_2)^2} \cdot \frac{1}{y} \cdot \left(i + \frac{v_2}{8\pi} \frac{d\,y}{d\,x}\right) \left(i - \frac{v_1}{8\pi} \frac{d\,y}{d\,x}\right)$$

Auch für Zylinder- und Kugelkondensatoren gilt nach SEELIGER[2]) genau dieselbe Differentialgleichung, wenn man zunächst den Abstand r von der Achse (bzw. Mittelpunkt) als unabhängige Variable einführt und dann folgende Substitutionen macht, wobei I den Gesamtstrom und r_0 den Radius der inneren Elektrode bezeichnet:

$$\text{beim Zylinderkond.:}\quad dx = r\,dr;\ y = r^2\,\mathfrak{E}^2;\ i = \frac{I}{2\pi r_0}$$

$$\text{beim Kugelkond.:}\quad dx = r^2\,dr;\ y = r^4\,\mathfrak{E}^2;\ i = \frac{I}{4\pi r_0^2}$$

Die Gleichung (5) ist nicht in geschlossener Form integrierbar. Zunächst wurden von THOMSON (loco cit.) daraus Werte für die Feldstärke an den Elektroden abgeleitet, im Verhältnis zur Feldstärke in der Mitte, wo sie — bei nicht zu kleiner Plattendistanz — über eine merkliche Strecke hin einen konstanten Wert $\mathfrak{E}_m$ besitzt. Das Resultat ist:

$$\text{Anode: } x = 0;\ \mathfrak{E}(0) = \mathfrak{E}_m \sqrt{1 + \frac{4\pi e\,(v_1 + v_2)}{\alpha} \frac{v_1}{v_2}}$$

$$\text{Kathode: } x = d;\ \mathfrak{E}(d) = \mathfrak{E}_m \sqrt{1 + \frac{4\pi e\,(v_1 + v_2)}{\alpha} \cdot \frac{v_2}{v_1}}$$

In Luft von Atmosphärendruck berechnet sich daraus

$$\frac{\mathfrak{E}_0}{\mathfrak{E}_m} = 1{,}92 \quad\text{und}\quad \frac{\mathfrak{E}_d}{\mathfrak{E}_m} = 2{,}44\,.$$

Ferner wurde von THOMSON aus Gleichung (5) eine — tatsächlich nur für wenig gesättigte Ströme brauchbare — Näherungsformel für die Charakteristik von der Form: $E = AI^2 + BI$ abgeleitet, in der A und B Konstanten sind.

Unter der vereinfachten Annahme gleicher Ionenbeweglichkeit ($v_1 = v_2$) haben SCHWEIDLER[3]) und SWANN[4]) die Verteilung des Feldes und der Raumladungen über einer unendlich ausgedehnten geladenen

[1]) J. J. THOMSON, Conduction of el. thr. gases, 1. ed. 1903, S. 66.
[2]) R. SEELIGER, Ann. d. Phys. (4) 33, 319. 1910; Phys. ZS. 18, 326. 1917.
[3]) E. v. SCHWEIDLER, Wiener Ber. 117, 653. 1908.
[4]) W. F. G. SWANN, Terr. Magn. 18, 163. 1913.

Ebene (d. i. in einem Plattenkondensator mit $d = \infty$) berechnet und Behacker[1]) hat dieses Resultat erweitert für ungleiche Beweglichkeiten — ein Problem, das für die Luftelektrizität von Bedeutung ist, insofern es zeigt, daß schon aus den allgemeinen Gesetzen der Ionenleitung eine rasche Abnahme des natürlichen Feldes mit der Höhe und eine entsprechende positive Raumladung der untersten Schichten der Atmosphäre (Größenordnung 10 bis 100 m) folgt.

Weitere Näherungsformeln oder Spezialisierungen der Lösung der allgemeinen Gleichung (5) wurden aufgestellt von Riecke[2]), Walker[3]),

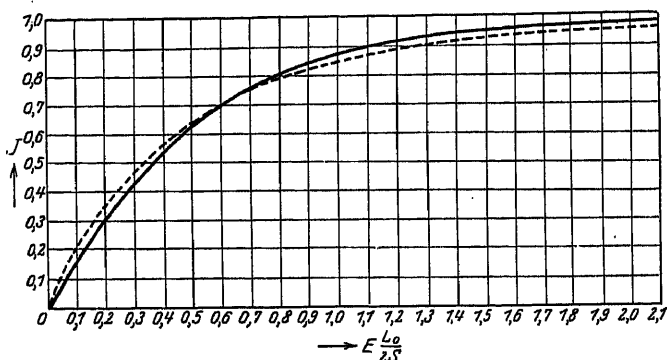



Fig. 14. Stromspannungskurve nach Mie und Seeliger.

Robb[4]), Heis[5]) und Townsend[6]). Eine Integration von (5), die die Feldstärke durch eine unendliche Reihe darstellt, wurde von Mie[7]) und von Seeliger[8]) durchgeführt.

Für nahezu gesättigte Ströme läßt sich die Stromspannungsgleichung in einer mit der ersten Annäherung (Gleichung (4) auf S. 81) identischen Form darstellen; für im Verhältnis zum Sättigungsstrom sehr schwache Ströme in der Form: $E = \frac{I}{L_0}\left(1 + c\frac{I}{S}\right)$, wobei c für Luft den Wert

---

[1]) M. Behacker, Wiener Ber. **119**, 675. 1910.

[2]) E. Riecke, Götting. Nachr. 1903, 11; Ann. d. Phys. (4) **12**, 52. 1903; Boltzmann-Festschr. 1904, S. 168.

[3]) G. W. Walker, Phil. Mag. (6) **8**, 650. 1904.

[4]) A. A. Robb, Phil. Mag. (6) **10**, 237, 664. 1905.

[5]) L. Heis, Phys. ZS. **9**, 620. 1908.

[6]) J. S. Townsend, Proc. Roy. Soc. London (A) **86**, 72. 1911.

[7]) G. Mie, Ann. d. Phys. (4) **13**, 857. 1904.

[8]) R. Seeliger, Ann. d. Phys. (4) **33**, 319. 1910.

1,08 hat, während die erste Annäherung den Wert $c = 0{,}5$ ergeben würde.

Die allgemeinen Resultate der Integration durch Reihenentwicklung werden am besten graphisch veranschaulicht in den Fig. 14 und 15. Fig. 14 stellt die Stromspannungskurve dar (ausgezogen), während zum Vergleich die erste Annäherung gestrichelt eingezeichnet ist. Fig. 15 gibt in willkürlichen Einheiten die Feldstärkenverteilung im Plattenkondensator bei verschiedenen Graden der Sättigung.

Fig. 15. Feldverteilung im Plattenkondensator.

Für den in der Praxis so häufigen Fall der Zylinderkondensatoren hat SEELIGER[1]) noch für verschiedene Werte von innerem und äußerem Radius die Spannungen berechnet, welche einen Sättigungsgrad von 99 % liefern.

Experimentell wurde von SEEMANN[2]) die Stromspannungskurve in einem durch Röntgenstrahlen ionisierten großen Plattenkondensator (mit Seidenpapierelektroden, um weiche Sekundärstrahlung an diesen möglichst herabzusetzen) aufgenommen und mit den theoretischen Kurven verglichen. Die Übereinstimmung ist im allgemeinen eine sehr gute, bloß bei Sättigungsgraden $0{,}8 < \frac{I}{S} < 0{,}95$ sind die theoretisch berechneten Werte um etwa 1 % größer als die empirisch gefundenen.

Die ungleichmäßige Verteilung der Feldstärken (Erhöhung an den Elektroden) war empirisch mittels Sondenmessungen des Potentialverlaufes in Plattenkondensatoren schon von CHILD[3]) konstatiert worden.

---

[1]) R. SEELIGER, Phys. ZS. 18, 326. 1917.

[2]) H. SEEMANN, Ann. d. Phys. (4) 38, 781. 1912.

[3]) C. D. CHILD, Wied. Ann. 65, 152. 1898.

§ 4. Ströme bei Volumionisierung in ruhenden Gasen. (Dritte Annäherung, Mitberücksichtigung der Diffusion.)

Wie bereits S. 39 besprochen wurde, verliert ein ionisierter Gasraum Ionen außer durch Wiedervereinigung auch durch den Diffusionsstrom, der vom Innern des Gases gegen die infolge der Adsorption an den Wänden entionisierten Grenzschichten fließt.

Für einen ebenen Kondensator sind daher in den im § 3 dieses Kapitels angeführten Gleichungen (1) und (2) für die Bilanz von Ionenerzeugung und -verlust dem Diffusionsstrom entsprechende Glieder hinzuzufügen, während (3) unverändert bleibt; man erhält so das Gleichungssystem:

$$q - \alpha n_1 n_2 = \frac{d}{dx}(n_1 v_1 \mathfrak{E}) + D_1 \frac{d^2 n_1}{dx^2} \tag{1}$$

$$q - \alpha n_1 n_2 = -\frac{d}{dx}(n_2 v_2 \mathfrak{E}) + D_2 \frac{d^2 n_2}{dx^2} \tag{2}$$

$$\frac{d\mathfrak{E}}{dx} = 4\pi (n_1 - n_2)\, e, \tag{3}$$

dessen Integration natürlich noch komplizierter ist als bei dem im § 3 angeführten.

Der Spezialfall, daß die Distanz d der Kondensatorplatten klein sei, genauer: daß bei Einführung der bereits in Kap. IV § 1 besprochenen Größe $l = \sqrt[4]{\frac{D^2}{\alpha q}}$, die von der Dimension einer Länge ist, die sogenannte „reduzierte Plattendistanz“ $\delta = \frac{d}{l} \ll 1$ sei, wurde theoretisch von LANGEVIN[1]), experimentell von SALLES[2]) [vgl. auch CAMPBELL[3])] behandelt; das Resultat ist — wegen seiner Anwendung zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D — bereits in Kap. V § 5 angeführt:

$$\frac{I}{S} = \frac{e^m + 1}{e^m - 1} - \frac{2}{m}, \text{ wobei } m = E\frac{v_1}{D_1} = E\frac{v_2}{D_2}.$$

Die allgemeine Lösung in Form von Reihenentwicklungen für die Größen $\mathfrak{E}$, n_1, n_2 als Funktionen des Abstandes von den Platten hat JAFFÉ[4]) angegeben und daraus weiterhin einerseits für kleine, andererseits für nahezu gesättigte Ströme die Stromspannungskurve numerisch berechnet. Die Resultate sind (bei ebenen Kondensatoren):

---

1) P. LANGEVIN, Le Rad. **10**, 113. 1913.
2) E. SALLES, Le Rad. **10**, 119. 1913.
3) N. CAMPBELL, Phil. Mag. (6) **26**, 912. 1913.
4) G. JAFFÉ, Ann. d. Phys. (4) **43**, 249. 1914; **75**, 391. 1924.

a) für sehr schwache Ströme:

$$I = L_0 E \left[1 - \frac{0{,}6255}{\delta'} - \frac{4\eta - \sqrt{2\eta} - 1}{(2\eta - 1)(1 + \sqrt{2\eta})} \cdot \frac{1}{2\sqrt{3} \cdot \delta'} + \frac{1}{3\delta'^2}\right].$$

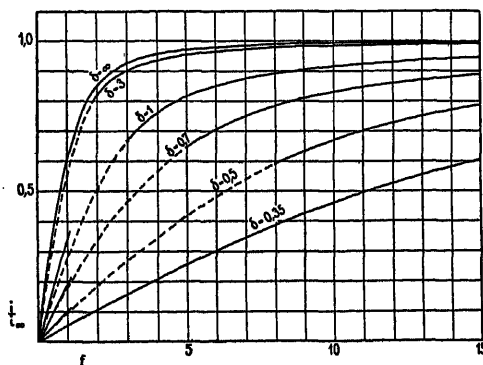
b) für nahezu gesättigte Ströme (in Luft normaler Dichte):

$$\frac{I}{S} = 1 - \frac{0{,}79354}{\delta'^2 f} - \frac{0{,}68417}{f^2} + \frac{0{,}96638}{\delta'^2 f^2} - \frac{3{,}3087}{\delta'^4 f^4} + \frac{0{,}50927}{f^4}.$$

In diesen Formeln ist $\delta' = \frac{\delta}{6} = \frac{d}{6}\sqrt[4]{\frac{\alpha q}{D}}$, also ein Sechstel der oben definierten „reduzierten Plattendistanz"; ferner $f = \frac{E L_0}{S}$, eine Größe, die von JAFFÉ „reduzierte Feldstärke" genannt wird und ebenfalls eine dimensionslose Zahl ist mit der physikalischen Bedeutung: Verhältnis der tatsächlichen Spannung (oder Feldstärke) zu derjenigen Spannung (Feldstärke), die bei Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes in einem Medium von der Leitfähigkeit Λ_0 des Gases gerade den Sättigungsstrom S erzeugen würde. Endlich bedeutet η die bereits S. 24 erwähnte Langevinsche Konstante

$$\eta = \frac{\alpha}{4\pi e (v_1 + v_2)},$$

die für Luft den Wert 0,27 besitzt.

Fig. 16. Stromspannungskurven nach JAFFÉ.

Die Figur 16 gibt den Verlauf der so berechneten Stromspannungskurven für verschiedene Werte von δ' wieder.

§ 5. Ströme in schwach ionisierter kernreicher Luft.

Wenn die Ionisierungsstärke q gering und die Zahl K der Adsorptionskerne groß ist, kann näherungsweise das sogenannte „lineare Wiedervereinigungsgesetz" $\frac{dn}{dt} = q - \beta' n$ als gültig angenommen werden (vgl. Kap. III § 6 und Kap. IV § 1). Wird nun ganz analog wie bei der „ersten Annäherung" in Kap. VI § 2 die Bilanz zwischen Ionenerzeugung und -verlust aufgestellt:

$$q e V = S = I + \beta' n e V \tag{1}$$

so folgt in derselben Weise wie dort:

(2) $$n = \frac{S - I}{\beta' e v}$$

(2 a) $$n_0 = \frac{S}{\beta' e v}$$

und daher allgemein:

(3) $$\frac{n}{n_0} = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{L}{L_0} = \frac{S - I}{S}$$

und

(4) $$E = \frac{I}{L} = \frac{I S}{L_0 (S - I)}, \text{ bzw.}$$

(4 a) $$I = S \frac{E}{E + \frac{S}{L_0}} = S \frac{E}{E + H}.$$

Die Größe $H = \frac{S}{L_0} = \frac{V \beta'}{4 \pi C (v_1 + v_2)}$ (vgl. S. 79/80 bei den „Formelzeichen") wird als „Halbierungsspannung" bezeichnet, weil für $E = H$ sowohl $I = \frac{S}{2}$ als $L = \frac{L_0}{2}$ wird.

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit (oder des Leitwertes) von der Stromstärke wird jetzt durch eine Gerade dargestellt statt durch die „Thomsonsche Parabel" und die Stromspannungskurve zeigt, wie aus Gleichung (4a) folgt, eine sehr langsame Annäherung an die Sättigung, entsprechend der folgenden Tabelle

E/H	I/S	E/H	I/S
0,053	0,05	1,500	0,6
0,111	0,1	2,333	0,7
0,250	0,2	4,000	0,8
0,429	0,3	9	0,9
0,667	0,4	19	0,95
1,000	0,5	99	0,99

Diese von SCHWEIDLER[1]) theoretisch berechnete Form der Charakteristik wurde von SCHLENCK[2]) experimentell bestätigt und von diesem sowie von HESS[3]) zur Ermittlung der Verschwindungskonstante β' für luftelektrische Zwecke benützt.

[1]) E. SCHWEIDLER, Wiener Ber. **133**, 23. 1924.

[2]) W. SCHLENCK, Wiener Ber. **133**, 28. 1924.

[3]) V. F. HESS, Wiener Ber. **136**, 604. 1927; Phys. ZS. **28**, 882. 1927.

§ 6. Inhomogene Volumionisierung.

Bei den bisherigen Überlegungen war vorausgesetzt, daß die Ionisierungsstärke q räumlich konstant sei. Diese Voraussetzung ist praktisch mit meist ausreichender Annäherung erfüllt z. B. bei der Ionisierung durch Röntgen- oder γ-Strahlen, minder exakt bei β-Strahlen und am wenigsten bei α-Strahlen (oder ähnlichen Atomstrahlen großer Ionisierungsfähigkeit), wo längs der Strahlenbahn zylindrische Räume von sehr kleinem Querschnitt und sehr großer Ionendichte entstehen, während dazwischen weite nicht ionisierte Gebiete vorhanden sind. Der Ionenverlust durch Wiedervereinigung ist in diesem Falle natürlich weitaus größer als er bei gleichförmiger Verteilung der erzeugten Ionen im ganzen Gasraume wäre, und daher werden auch beträchtlich höhere Feldstärken (bzw. Spannungen) erforderlich, um einen bestimmten Sättigungsgrad zu erreichen: Die Stromspannungskurve verläuft bei α-Ionisierung viel flacher als die theoretisch berechnete Form.

Es wurde bereits in Kap. III § 5 erwähnt, daß die Erscheinungen, welche BRAGG zur Annahme einer „anfänglichen Wiedervereinigung" geführt hatten, auf diese Weise von LANGEVIN durch Zurückführung auf „Säulenionisation" gedeutet wurden. Die experimentellen Ergebnisse von MOULIN[1]) bestätigten die Langevinsche Auffassung und zeigten insbesondere, daß — wie theoretisch vorauszusehen — der erzielte Sättigungsgrad bei bestimmter Spannung (Feldstärke) ein höherer ist, wenn das elektrische Feld senkrecht auf der Strahlenrichtung steht, niedriger, wenn das Feld parallel verläuft; denn im 1. Fall werden die Ionen aus der stark ionisierten „Säule" seitlich herausgezogen und gleichmäßiger verteilt, im 2. Fall nur innerhalb dieser Säule gegeneinander verschoben. Ein Beispiel gibt folgende Tabelle, die sich zwar

Volt/cm	$\frac{I}{S}$		Volt/cm	$\frac{I}{S}$	
	∥ dem Feld	⊥ dem Feld		∥ dem Feld	⊥ dem Feld
5	$0{,}66_5$	$0{,}72_5$	200	0,93	$0{,}99_5$
10	$0{,}72_5$	0,83	300	0,95	$0{,}99_7$
15	$0{,}75_5$	$0{,}87_5$	400	$0{,}96_5$	$0{,}99_8$
20	$0{,}77_5$	0,91	500	0,97	$0{,}99_9$
30	$0{,}80_5$	0,94	750	0,98	1,00
40	$0{,}82_5$	$0{,}95_5$	1000	$0{,}98_5$	
50	0,84	0,96	1500	0,99	
75	0,86	0,97	2000	$0{,}99_5$	
100	0,88	0,98	3000	1,00	
150	0,91	0,99			

[1]) M. MOULIN, Le Rad 5, 136. 1908; C. R. 148, 1757. 1909; Le Rad. 7, 350. 1910; Ann. chim. phys. (8) 21, 550. 1910; 22, 26. 1911.

auf eine individuelle Versuchsanordnung bezieht, aber insofern allgemeinere Gültigkeit besitzt, als die Form der Stromspannungskurve vom Absolutbetrag des Sättigungsstromes nicht sehr beeinflußt wird.

Auch REGENER[1]) sowie WELLISCH und WOODROW[2]) bestätigten experimentell die Konsequenzen der Langevinschen Interpretation. REGENER untersuchte speziell den Einfluß der Form des Kondensators auf den Verlauf der Stromspannungskurve und fand, daß von den in der Fig. 17 gezeichneten Formen (P bezeichnet das α-strahlende Präparat, der gestrichelte Halbkreis die der Reichweite entsprechende Grenze des ionisierten Raumes) der Plattenkondensator (I) weitaus am günstigsten, der Halbkugelkondensator (II) etwas ungünstiger und die Anordnung mit Stabelektrode (III) am schlechtesten ist.

Fig. 17. Kondensatorformen nach REGENER.

Weitere empirische Feststellungen über den Verlauf der Stromspannungskurve bei α-Ionisierung finden sich bei ST. MEYER und HESS[3]), GREINACHER[4]), FONOVITS[5]), BRÖSSLER[6]) und MARACINEANU[7]).

Eine überaus komplizierte theoretische Ableitung der Funktion $I = f(E)$ bei Säulenionisation hat JAFFÉ[8]) gegeben. Obwohl manche vereinfachenden Voraussetzungen seiner Theorie praktisch nicht erfüllt sind — so werden z. B. die Raumladungen an den Elektroden vernachlässigt, während später ARTNER[9]) experimentell gezeigt hat, daß der Potentialverlauf in Kondensatoren bei α-Strahlung weit von einem linearen Abfall abweicht — stellen sie die von MOULIN gefundenen empirischen Resultate sehr gut dar.

[1]) E. REGENER, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 1065. 1911.

[2]) E. M. WELLISCH und J. W. WOODROW, Phil. Mag. (6) **26**, 511. 1913.

[3]) ST. MEYER und V. F. HESS, Wiener Ber. **120**, 1187. 1911.

[4]) H. GREINACHER, Ann. d. Phys. (4) **37**, 561. 1912.

[5]) H. FONOVITS, Wiener Ber. **128**, 761. 1919.

[6]) F. BRÖSSLER, Wiener Ber. **129**, 47. 1920.

[7]) S. MARACINEANU, C. R. **177**, 682. 1923.

[8]) G. JAFFÉ, Ann. d. Phys. (4) **42**, 303. 1913.

[9]) M. ARTNER, Wiener Ber. **130**, 253. 1921.

§ 7. Unipolare Leitung bei Oberflächenionisierung.

Es werde vorausgesetzt, daß in einem ebenen Kondensator die Ionisierung nur in einer sehr dünnen, der einen der beiden Elektroden anliegenden Schicht erfolge, z. B. durch eine von der Elektrode ausgehenden Strahlung sehr kurzer Reichweite. Es werden dann nur die Ionen, deren Ladungsvorzeichen dem der Elektrode gleich ist, durch das Feld in den nicht ionisierten Gasraum hinaus und zur anderen Elektrode hinübergetrieben; die Leitung ist eine unipolare. Dasselbe tritt ein, wenn keine eigentliche Ionisierung des Gases stattfindet, sondern eine „Elektrisierung" (vgl. S. 9), d. h. wenn Ionen bloß einen Vorzeichens von der Elektrode an das Gas abgegeben werden, wie das z. B. beim lichtelektrischen Effekt oder den glühelektrischen Erscheinungen der Fall ist.

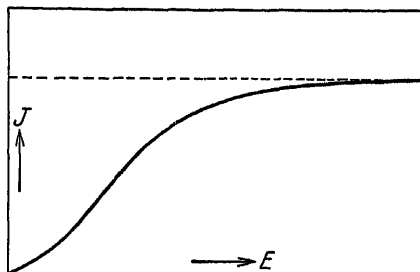



Fig. 18. Stromspannungskurve bei unipolarer Leitung.

Schon vor der Entwicklung der Gasionentheorie wurde empirisch beobachtet, daß in solchen Fällen die Stromspannungskurve in ihrem anfänglichen Teile gegen die Abszissenachse konvex verläuft, also der Strom I zunächst rascher ansteigt, als der Proportionalität mit der Spannung entspricht (vgl. Fig. 18).

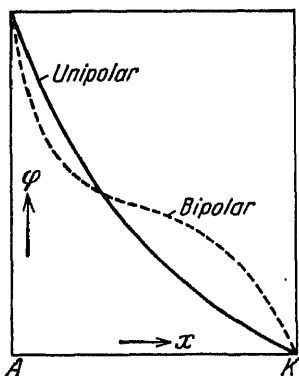



Fig. 19. Potentialverteilung bei unipolarer und bipolarer Leitung.

Derartige Beobachtungen wurden z. B. bei lichtelektrischen Strömen von Stoletow[1]) und von Branly[2]), bei glühelektrischen von Pringsheim[3]) gemacht. Ebenso wurde gefunden, daß der Potentialverlauf in einem ebenen Kondensator bei unipolarer Leitung nicht linear ist, sondern entsprechend der ausgezogenen Linie der Fig. 19, während bei bipolarer Leitung nach Child (vgl. S. 85) die gestrichelte Kurve gilt.

---

1) A. Stoletow, C. R. 108, 1241. 1889; Journ. de phys. (2) 9, 468. 1890.
2) E. Branly, C. R. 110, 751, 898. 1890.
3) E. Pringsheim, Wied. Ann. 55, 507. 1895.

Derartige Kurven wurden von SCHWEIDLER[1]) bei lichtelektrischen Strömen, von RUTHERFORD[2]) bei Ionisierung durch α-Strahlen gefunden.

Die Theorie dieser Erscheinungen (SCHWEIDLER[3]), CHILD[4]), RUTHERFORD[5])) ergibt sich in folgender Weise: Es sei die ionisierte (elektrisierte) Schicht an der Anode vorausgesetzt; x sei der Abstand von der Anode, d die Plattendistanz, $\varphi(x)$ das Potential, wobei $\varphi(0)=0$ und $\varphi(d)=-E$ sei. Zur Abkürzung sei ferner $\frac{d\varphi(x)}{dx}=\varphi'(x)$ und $\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2}=\varphi''(x)$ gesetzt.

Dann muß $i = n_1 e v_1 \mathfrak{E} = -n_1 e v \varphi'(x) = \text{const}$ sein und nach der Poissonschen Gleichung $4\pi n_1 e = -\varphi''(x)$, also:

$$\varphi'(x)\,\varphi''(x) = \frac{4\pi i}{v_1}. \tag{1}$$

Durch Integration erhält man:

$$\varphi(x) = -E\,\frac{(1+bx)^{\frac{3}{2}}-1}{(1+bd)^{\frac{3}{2}}-1} \tag{2}$$

$$\varphi'(x) = -\frac{3b}{2}\cdot E\,\frac{(1+bx)^{\frac{1}{2}}}{(1+bd)^{\frac{3}{2}}-1} \tag{3}$$

$$\varphi''(x) = -\frac{3b^2}{4}\cdot E\,\frac{(1+bx)^{-\frac{1}{2}}}{(1+bd)^{\frac{3}{2}}-1} \tag{4}$$

$$\frac{4\pi i}{v_1} = \varphi'(x)\,\varphi''(x) = \frac{9b^3}{8}\cdot E^2\,\frac{1}{[(1+bd)^{\frac{3}{2}}-1]^2}. \tag{5}$$

Hierin ist die Integrationskonstante b eine Größe von der Dimension einer reziproken Länge, deren Wert von den Anfangsbedingungen abhängt; aus Gleichung (3) und (4) folgt nämlich $\varphi''(0)=\frac{b}{2}\varphi'(0)$ und daher

$$b = \frac{8\pi i}{v_1[\varphi'(0)]^2}, \tag{6}$$

also ist b abhängig von der Feldstärke in der ionisierten Schicht $(x=0)$ und kann alle Werte zwischen Null und Unendlich annehmen. Bei sehr schwachen Strömen ist $\varphi'(0)$ klein und daher b groß; im Grenzfall für

1) E. v. SCHWEIDLER, Wiener Ber. 107, 881. 1898.
2) E. RUTHERFORD, Phil. Mag. (5) 47, 109. 1899.
3) E. v. SCHWEIDLER, Wiener Ber. 108, 899. 1899; 113, 1120. 1904.
4) C. D. CHILD, Phys. Rev. 12, 65, 135. 1901.
5) E. RUTHERFORD, Phil. Mag. (6) 2, 210. 1901; Phys. Rev. 13, 321. 1901.

$b = \infty$ wird $\varphi(x) = -E\left(\frac{x}{d}\right)^{\frac{3}{2}}$, der Potentialverlauf wird durch die ausgezogene Kurve der Fig. 20 dargestellt, zugleich gilt dann für sehr schwache Ströme die Beziehung (aus Gleichung 5)

$$i = \frac{9 v_1}{32\pi} \cdot \frac{E^2}{d^3},$$

also i unabhängig vom Ionisationszustand in der ionisierten Schicht und proportional dem Quadrate der Spannung, umgekehrt proportional der 3. Potenz der Plattendistanz.

Soll i nahezu gesättigt werden, so muß $\varphi'(0)$ groß und daher b klein werden. Im Grenzfalle $b = 0$ ist der Potentialverlauf ein linearer: $\varphi(x) = -E\frac{x}{d}$, die erforderliche Spannung unendlich groß. Soll ein beliebiger vorgegebener Sättigungsgrad $\frac{i}{S}$ erreicht werden, so könnte man aus den in § 2—4 für Volumionisation besprochenen Gesetzen die hierzu erforderliche Feldstärke $\varphi'(0)$ bestimmen; aus diesem von der Ionisierungsstärke q und der Dicke der ionisierten Schicht abhängigen Werte ließe sich dann vermöge der Gleichung (6) der zugehörige Wert von b berechnen und in die Gleichung (5) zur Ermittlung der erforderlichen Spannung E einsetzen.

Fig. 20. Potentialverteilung bei unipolarer Leitung.

Bei gegebener Ionisierung der Grenzschicht steigt daher der Strom mit der Spannung nach einer in der Figur 17 ungefähr dargestellten Kurve zur Sättigung an.

Werden umgekehrt bestimmte Werte für E und d festgehalten und die Ionisierung der Grenzschicht variiert, so ist durch $i = \frac{9 v_1}{32\pi} \cdot \frac{E^2}{d^3}$ ein dem Parameterwert $b = 0$ entsprechender „Raumladungsgrenzstrom" definiert, der erst bei unendlich starker Ionisierung asymptotisch erreicht wird. Analoge Berechnungen für Zylinderkondensatoren mit Oberflächenionisierung an der inneren Elektrode wurden von GREINACHER[1]) angestellt. Übergangsfälle zwischen den

[1]) H. GREINACHER, ZS. f. Phys. 10, 68. 1922.

unipolaren Ladungsübertragungen durch Ionen in dichten Gasen, wie sie hier unter Voraussetzung einer der Feldstärke proportionalen Ionengeschwindigkeit abgeleitet wurden, und den analogen Vorgängen im Vakuum, wo die Beschleunigung der Ladungsträger der Feldstärke proportional ist, also Ströme in mehr oder minder verdünnten Gasen wurden von KÜSTNER[1]) theoretisch behandelt.

Die theoretischen Voraussetzungen der obigen Ableitungen sind näherungsweise erfüllt, wenn einer mit einer α-strahlenden Substanz bedeckten Platte eine zweite Platte gegenübersteht in einer Distanz, die größer als die Reichweite der α-Strahlung ist.

Derartige Versuche wurden ausgeführt von KOVARIK[2]), FONOVITS[3]) und HORNYAK[4]), wobei die experimentell aufgenommene Stromspannungskurve qualitativ der theoretischen entspricht; dasselbe gilt von Beobachtungen ARTNERS[5]) über den Potentialverlauf $\varphi(x)$ in solchen Kondensatoren.

Eine derzeit noch nicht aufgeklärte Erscheinung, die vielleicht nach bisher nicht veröffentlichten Versuchen R. K. BOYLANS auf eine zusätzliche Ionisierung in der unmittelbaren Umgebung der Elektroden zurückführbar sein könnte, wurde von GOCKEL[6]) erwähnt. In Gefäßen mit schwacher (natürlicher) Ionisierung zeigt sich, daß der Strom zwischen geerdetem Gefäß und isolierter Innenelektrode bei Sättigung verschieden ist, je nachdem die Innenelektrode Kathode oder Anode ist, und zwar im ersten Falle um etwa 10% größer.

§ 8. Ströme in bewegten ionisierten Gasen.

Die Theorie der elektrischen Ströme zwischen Elektroden, die in bewegter Luft sich befinden, ist von Wichtigkeit für einige luftelektrische Messungsmethoden, aber auch allgemein für einige Versuchsanordnungen zur Bestimmung von Ionenkonstanten, z. B. Beweglichkeit, Wiedervereinigungskoeffizient und Diffusionskoeffizient.

a) Geladene Kugel in bewegter Luft [RIECKE[7])].

Im Ursprunge eines Koordinatensystems befinde sich der Mittelpunkt einer leitenden Kugel mit der Ladung $+Q$. In der Richtung der

[1]) H. KÜSTNER, Ann. d. Phys. (4) **63**, 437. 1920.
[2]) A. F. KOVARIK, Proc. Roy. Soc. London (A) **86**, 154. 1911.
[3]) H. FONOVITS, Wiener Ber. **128**, 761. 1919.
[4]) M. HORNYAK, Wiener Ber. **130**, 135. 1921.
[5]) M. ARTNER, Wiener Ber. **130**, 251. 1921.
[6]) A. GOCKEL, Neue Denkschrift. Schweiz. Naturf. Ges. **44**, Abh. Nr. 1, 1917.
[7]) E. RIECKE, Götting. Nachr. 1903, 1, 32, 38, 39; Ann. d. Phys. (4) **12**, 52. 1903.

negativen X-achse ströme ionisierte Luft mit der Geschwindigkeit u. Es sei zunächst die Bewegung der negativen Ionen (Anzahl n_2, Beweglichkeit v_2) untersucht. Aus der einfachen Überlagerung der mechanischen Strömung mit der Geschwindigkeit $-u$ und der durch das Feld der Kugel hervorgebrachten Bewegung mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{E} v_2$ an jeder Stelle auf den Mittelpunkt hin läßt sich die Bahngleichung aufstellen. Die Schar der Ionenbahnen zerfällt in zwei Gruppen, die durch

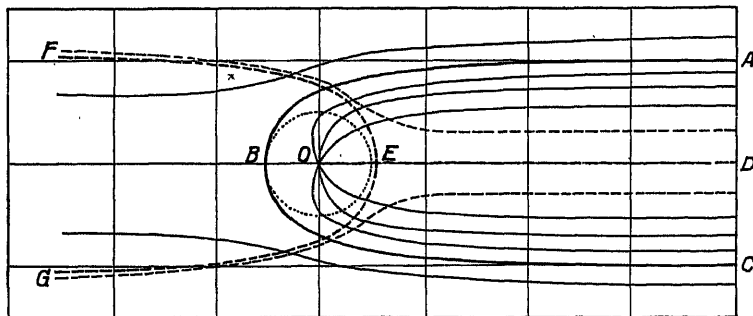



Fig. 21. Ionenbahnen in bewegter Luft.

eine Grenzkurve getrennt sind, deren Gleichung (in Polarkoordinaten r, ϑ ausgedrückt) lautet

$$r^2 \sin^2 \vartheta = \frac{b^2}{2}(1 - \cos\vartheta) \quad \text{wobei } b^2 = \frac{4 v_2 Q}{u}.$$

Diese Grenzkurve ist in Fig. 21 dicker ausgezogen; es ist der Abstand $OB = \frac{b}{2}$; der Abstand $AD = DC = b$. Alle Ionen, deren Abstand von der X-achse kleiner als b ist, werden von der geladenen Kugel abgefangen, während diejenigen, deren Abstand $> b$ ist, an der Kugel vorbeiströmen. Für die positiven (allgemeiner für die gleichnamigen) Ionen sind die Bahnen dadurch gegeben, daß man sich die Bahnen der negativen Ionen der zweiten Gruppe, die ins Unendliche gehen, in der Y-achse gespiegelt denkt.

Die Zahl der Ionen, die in der Zeiteinheit abgefangen werden, ist daher

$$b^2 \pi \cdot u\, n_2 = 4\, \pi\, n_2\, v_2\, Q$$

oder die pro Zeiteinheit abgefangene Ladung (Stromstärke):

$$I = \frac{dQ}{dt} = -\,4\pi n_2 v_2 e \cdot Q = -\,4\pi\lambda_2 \cdot Q.$$

Analog wäre bei negativer Ladung der Kugel:

$$I = \frac{d\,Q}{d\,t} = -\,4\pi\lambda_1\,Q.$$

Allgemein ist daher $Q = Q_0 e^{-\alpha t}$ und der „Zerstreuungskoeffizient" $\alpha = 4\pi\lambda$ ist ein Maß der polaren Leitfähigkeit. Der Strom I ist nach der Formel unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit u der Luft. Bei absolut ruhender Luft wäre aber I proportional der totalen Leitfähigkeit $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2$; bei kleinen Geschwindigkeiten kann daher die Rieckesche Formel nicht exakt sein. Der Grund liegt in der Vernachlässigung der Raumladungen, die dadurch entstehen, daß die gleichnamigen Ionen aus dem Raume AOC (innerhalb der Grenzkurve) entfernt, die ungleichnamigen darin konzentriert werden; daher werden sich in diesem Gebiete Neuerzeugung und Wiedervereinigung nicht mehr exakt kompensieren und die Raumladung wird das Feld verändern. Der kritische Wert der Luftgeschwindigkeit, unterhalb dessen die Formel inexakt wird, ist in seiner Abhängigkeit vom Ionisationszustand des Gases und der Größe der Kugel theoretisch noch nicht fixiert worden, praktisch genügen nach empirischen Ergebnissen unter normalen Verhältnissen schon Werte von $u \geq 20$ cm/sec. Außerdem wäre zu berücksichtigen, daß die Formel auch bei sehr großen Geschwindigkeiten ungültig wird, nämlich dann, wenn die Konstante $b = 2\sqrt{\frac{v \cdot Q}{u}}$, also der Radius des „Abfangquerschnittes" kleiner wird als der Kugelradius selbst.

b) Verallgemeinerung.

Es wurde von SWANN[1]) zunächst bewiesen, daß die Rieckesche Formel $I = -\,4\pi\lambda\,Q$ auch für einen langen Zylinder gilt, dessen Achse senkrecht auf u steht, später, daß sie für beliebig gestaltete Körper gilt, unter denselben Einschränkungen bezüglich kleiner Geschwindigkeiten, die oben erwähnt wurden.

c) Anwendung zur Bestimmung der polaren Leitfähigkeit.

Auf die Rieckesche Theorie gegründet ist eine zuerst von SCHERING[2]) angegebene Methode zur Bestimmung der Leitfähigkeit: Ein Leiter von der Kapazität C wird durch einen dünnen (daher praktisch fast kapazitätslosen) Draht mit einem Elektrometer verbunden. Bezeichnet

[1]) W. T. G. SWANN, Terr. Magn. 19, 23, 81. 1914.

[2]) H. SCHERING, Dissert. Göttingen 1904; Ann. d. Phys. (4) 20, 174. 1906.

$(C + C')$ die Gesamtkapazität des isolierten Systemes, so gilt für den zeitlichen Abfall des Potentials $\varphi(t)$

$$I = -(C + C')\frac{d\varphi}{dt} = 4\pi\lambda_{\mp}\cdot C\varphi_{\pm}$$

je nachdem bei positiver oder negativer Ladung gemessen wird. Über Details und Korrektionen vgl. den Beitrag „Luftelektrizität" in Bd. XXV.

d) Strömung durch Zylinderkondensatoren.

Dieser Fall wurde bereits in Kap. IV § 3 und in Kap. V § 2 behandelt. Sind A und a die beiden Radien des Kondensators, l die Länge und $C = \frac{l}{2\log\text{nat}\frac{A}{a}}$ seine Kapazität, ferner $\Phi = \pi(A^2 - a^2)u$ die „Fördermenge", so folgt aus den dort angegebenen Formeln:

$$I = 4\pi\lambda\cdot C\,E \quad \text{für } E \leqq \frac{u(A^2 - a^2)\log\text{nat}\frac{A}{a}}{2vl}$$

$$I = \Phi\,n e \quad \text{für } E \geqq \frac{u(A^2 - a^2)\log\text{nat}\frac{A}{a}}{2vl}.$$

Im ersten Falle dient der Zylinderkondensator zur Messung der polaren Leitfähigkeit des durchgesaugten Gases, im zweiten Falle zur Bestimmung der Ionenzahl n und zwar beide Male bezogen auf die Ionen, deren Ladung entgegengesetzt der Ladung der Innenelektrode ist. Die zweite Anwendung entspricht dem historisch früheren Ebertschen Ionenzähler (vgl. Kap. IV, § 3), die erste einer Anwendung von GERDIEN[1]) zur Messung der Leitfähigkeit für luftelektrische Messungen, aber auch zur Bestimmung mittlerer Ionenbeweglichkeiten (vgl. Kap. V, § 2).

SIEBENTES KAPITEL.

Ladung, Masse, Größe und Natur der Ionen.

§ 1. Ladung der Ionen.

Zu einer Zeit, da der genaue Wert des Elementarquantums der Elektrizität noch unbekannt war, die Gleichheit der Ladungen von Elektronen, einwertigen elektrolytischen Ionen und normalen Gasionen aber theore-

[1]) H. GERDIEN, Göttinger Nachr. 1905, H. 3; Phys. ZS. 6, 800. 1905.

tisch vorausgesehen wurde, hatten TOWNSEND[3]) und THOMSON[2]) eine direkte Bestimmung der Ladung von Gasionen ausgeführt nach folgendem Prinzip:

Durch adiabatische Expansion eines ionisierten feuchten Gases wird eine Übersättigung hergestellt, bei der die negativen Ionen als Kondensationskerne wirken; aus den Druck- und Temperaturverhältnissen läßt sich die Masse des kondensierten Wassers berechnen und aus der beobachteten Fallgeschwindigkeit der Tröpfchen nach der Stokesschen Formel der Radius, bzw. die Masse des einzelnen Tröpfchens. Damit ist die Zahl der Tröpfchen = Gesamtzahl N der ursprünglich vorhandenen negativen Ionen bestimmt. Aus der Messung des elektrischen Stromes im ionisierten Gas bei kleinen Spannungen erhält man $\Lambda = ne(v_1 + v_2)$ und daher bei bekannten Werten der Beweglichkeiten durch Einsetzen von $n = \frac{N}{V}$ den Wert der Ionenladung e.

Diese Methode ist nicht sehr genau und gab das Elementarquantum nur in der Größenordnung an ($1{,}5$ bis $6{,}6 \cdot 10^{-10}$ stat. Einh.), sie besitzt daher nur mehr historisches Interesse. Heute, wo das Elementarquantum durch Beobachtung an mikroskopischen oder ultramikroskopischen geladenen Teilchen auf ungefähr $1^0/_{00}$ genau bekannt ist, wird man umgekehrt diesen Wert ($4{,}77_4 \cdot 10^{-10}$ stat. Einh.) als kleinste Ionenladung einsetzen und nur die Frage stellen, ob die Ionen in Gasen alle bloß ein Elementarquantum tragen oder ob auch mehrfach geladene Ionen vorkommen.

Zur Entscheidung geeignet ist die Bestimmung des Verhältnisses $\frac{v}{D}$ (v = Beweglichkeit, D = Diffusionskoeffizient der Ionen), das nach der in Kap. V, § 5 besprochenen TOWNSENDschen Beziehung durch $\frac{v}{D} = \frac{Ne}{p}$ gegeben ist, wobei N die Zahl der Gasmolekeln in der Volumeinheit und p den Druck bezeichnet. Wird v und D auf Atmosphärendruck und 0° C bezogen, so wird N = Loschmidtsche Zahl $= 2{,}70 \cdot 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$. Bei einfach geladenen Ionen gilt also $\frac{v}{D} = 1{,}289 \cdot 10^{10}$ Ces/cm³, bzw. bei 15° C wird $\frac{v}{D} = 1{,}222 \cdot 10^{10}$. Die empirisch gefundenen Werte von $\frac{v}{D}$

---

[1]) J. S. TOWNSEND, Proc. Cambridge Phil. Soc. 9, 244. 1897; Phil. Mag. (5) 45, 125. 1898.

[2]) J. J. THOMSON, Phil. Mag. (5) 46, 528. 1898; 48, 547. 1899.

lieferten bei den Versuchen von TOWNSEND[1]), HASELFOOT[2]) sowie FRANCK und WESTPHAL[3]) bei verschiedenen Arten der Ionisierung des Gases (Röntgenstrahlen, einschließlich der von diesen erzeugten Sekundärstrahlen, Becquerelstrahlen, ultraviolettes Licht) zwar für die negativen Ionen den oben angegebenen Wert innerhalb der Grenzen der Beobachtungsgenauigkeit, für die positiven Ionen aber in den Fällen, wo Sekundärstrahlen mitwirkten, merklich (um einige Prozent bis zu 12 %) höhere Werte. Daraus ist zu schließen, daß ein Teil der positiven Ionen (rund 10 %) doppelte Ladung trägt. Von den letztgenannten Autoren wurde auch gezeigt, daß dabei die Beweglichkeit für alle positiven Ionen gleich ist, dagegen neben Ionen mit normalem D auch solche mit beträchtlich herabgesetztem Diffusionskoeffizienten vorhanden sind.

Eine zweite Möglichkeit, mehrfache Ladungen nachzuweisen, besteht darin, bei der Beobachtung mikroskopischer Teilchen nach der Ehrenhaft-Millikanschen Methode die diskontinuierlichen Ladungsänderungen (infolge Ionenadsorption) dieser Teilchen zu bestimmen. Im allgemeinen ergibt sich wieder aus den Versuchen MILLIKANS[4]) und seiner Mitarbeiter, daß diese Sprünge dem Einfangen einfach geladener Ionen zuzuschreiben sind. Nur sekundäre Röntgenstrahlen als Ionisator erzeugen in relativ seltenen Fällen doppelt geladene Ionen, α-Strahlen in Helium (nicht aber in anderen Gasen) sogar in rund 10 % der Fälle, wobei eine wahre zweifache Ionisierung (Abspaltung von zwei Elektronen durch ein α-Teilchen) anzunehmen ist.

Die langsamen Ionen der freien Atmosphäre tragen nach den Ergebnissen von NOLAN, BOYLAN und DE SACHY[5]) ebenfalls einfache Ladungen.

Auf theoretischem Wege kommt LOEB[6]) zur Ansicht, daß doppelt geladene Ionen zwar gelegentlich entstehen können, daß aber die Dauer ihrer Existenz so kurz sei, daß ein experimenteller Nachweis nicht zu erwarten sei.

---

1) J. S. TOWNSEND, Proc. Roy. Soc. London (A) 80, 207. 1908; 81, 464. 1908; 85, 25. 1911.

2) C. E. HASELFOOT, Proc. Roy. Soc. London 82, 18. 1909; 87, 350. 1912.

3) J. FRANCK und W. WESTPHAL, Verh. d. D. Phys. Ges. 11, 146, 276. 1909.

4) R. A. MILLIKAN und H. FLETCHER, Phil. Mag. (6) 21, 753. 1911; R. A. MILLIKAN, H. FLETCHER, V. H. GOTTSCHALK und M. J. KELLY, Phys. Rev. (2) 15, 157, 1920; T. R. WILKINS, Phys. Rev. (2) 17, 404. 1921.

5) J. J. NOLAN, R. K. BOYLAN und G. P. DE SACHY, Proc. Roy. Irish Acad. 37, 1. 1925.

6) L. B. LOEB, Proc. Nat. Acad. Amer. 13, 703. 1927.

§ 2. Masse und Größe der Ionen.

Während für die Ladungsträger bei Korpuskularstrahlen und bei Leitung in sehr verdünnten Gasen, wo ihre Bewegung im elektrischen Feld als eine beschleunigte angesehen werden kann, in bekannter Weise die Ablenkung durch magnetische und elektrische Felder die relative Bestimmung der Masse $\left(\text{aus der spezifischen Ladung } \frac{e}{m}\right)$ gestattet, wird bei den Ionen in dichten Gasen von den experimentell beobachtbaren Größen nur die Beweglichkeit v (bzw. der Diffusionskoeffizient D, der aber durch die Townsendsche Beziehung mit der Beweglichkeit eng zusammenhängt), Rückschlüsse auf Masse und Größe gestatten.

Die grob makroskopische Auffassung, daß ein Ion sich unter dem Einfluß einer elektrischen Kraft in einem Medium mit Reibungswiderstand bewegt und daher bei konstanter Feldstärke eine bestimmte, dieser proportionale Endgeschwindigkeit annimmt, muß durch eine exaktere gaskinetische Ableitung ersetzt werden: die mittlere gleichförmige Bewegung entsteht durch Überlagerung der ungeordneten thermischen Bewegung des Ions und der zwischen je zwei Zusammenstößen erfolgenden beschleunigten Bewegung in der Richtung des Feldes. Sie ist daher einerseits abhängig von der mittleren Weglänge des Ions im Gase und damit von seiner Größe, andererseits von der Beschleunigung und daher von seiner Masse.

Die zahlreichen, sehr verwickelten, zum Teil einander widersprechenden Ansätze für die Funktion $v = f(m,r)$ [v = Beweglichkeit, m = Masse, r = Radius des Ions], die auf das fertige experimentelle Resultat anzuwenden sind, aber keine Voraussetzung für die experimentelle Bestimmung sind, sollen — dem Charakter dieses Handbuches entsprechend — hier nicht eingehend behandelt werden. Es seien bloß die wichtigsten Originalarbeiten [(LENARD[1]), LANGEVIN[2]), THOMSON[3]), WELLISCH[4]), REINGANUM[5]),

---

[1]) P. LENARD, Ann. d. Phys. (4) 3, 298. 1900; 40, 393. 1913; 41, 53. 1913; 60, 329. 1919; 61, 665. 1920; vgl. auch H. F. MAYER, Ann. d. Phys. 62, 358. 1920.

[2]) P. LANGEVIN, Thèses, Paris 1902; Ann. chim. phys. (7) 28, 289. 1903; (8) 5, 245. 1905.

[3]) J. J. THOMSON, Proc. Cambridge Phil. Soc. 15, 375. 1910; Phil. Mag. (6) 47, 342. 1924.

[4]) E. M. WELLISCH, Proc. Roy. Soc. London (A) 82, 500. 1909; Trans. Roy. Soc. (A) 209, 249. 1909; Verh. d. D. Phys. Ges. 13, 159. 1911. Phil. Mag. (6) 31, 186. 1916; 34, 33. 1917; Sillim. Journ. (4) 43, 1. 1917.

[5]) M. REINGANUM, Verh. d. D. Phys. Ges. 12, 1034. 1910; Phys. ZS. 12, 575, 666. 1911; Ann. d. Phys. (4) 38, 649. 1912.

PRZIBRAM[1]), TOWNSEND[2]), LOEB[3])] und ausführlichere ältere und neuere Zusammenfassungen[4]) zitiert und eine ganz kurze Übersicht über die Resultate gegeben.

Wenn m die Masse des Ions, l seine mittlere Weglänge, $\bar{u}$ seine mittlere Molekulargeschwindigkeit und m′ die Masse der Gasmolekeln bezeichnet, so ergeben vereinfachte Überlegungen, daß der Quotient $\frac{v}{e}$ proportional $\frac{l}{\bar{u}} \cdot \frac{1}{m}$ oder, da $\bar{u}$ nach einem bekannten gaskinetischen Gesetz bei gegebener Temperatur der Bedingung genügt: $m\,\bar{u}^2 = \text{const}$, $\frac{v}{e}$ proportional $\frac{1}{\sqrt{m}}$.

Exaktere Rechnung führt zum Resultate, daß nach jedem Zusammenstoße zwischen Ion und einer Gasmolekel das erstere eine Geschwindigkeitskomponente in der Feldrichtung beibehält, die von der Molekelmasse m′ abhängt, und damit zu einer Beziehung von der Form: $\frac{v}{e}$ proportional $l\sqrt{\frac{m+m'}{m\,m'}}$. Wenn daher $m \gg m'$, wird v praktisch unabhängig von der Ionenmasse m bei sonst unveränderten Bedingungen. Durch weitergehende Verfeinerung unter Berücksichtigung von Korrektionsgliedern gelangt LENARD schließlich zur Formel:

$$\frac{v}{e} = \frac{1}{\pi\varrho\,(r+r')^2\,\bar{u}'}\left\{\frac{3}{2}\cdot\frac{1+\mu}{(3+\mu)\sqrt{\mu}}\left[\frac{8\,(1-\mu)}{\pi\,(1+\mu)}+\frac{2\mu}{1+\mu}\right]\right\}$$

wo ϱ die Dichte des Gases, $\bar{u}'$ die mittlere Molekulargeschwindigkeit des Gases, r und r′ die Radien von Ion, bzw. Gasmolekel und $\mu = \frac{m}{m+m'}$ ist.

Der Klammerausdruck { }, der die Abhängigkeit von der Masse darstellt, variiert theoretisch von ∞ bis $\frac{4}{3}$, wenn μ von 0 bis 1 geht. Für freie Elektronen in Luft ist { } etwa von der Größenordnung 280,

---

[1]) K. PRZIBRAM, Phys. ZS. 13, 545, 1912.

[2]) J. S. TOWNSEND, Proc. Roy. Soc. London (A) 86, 197. 1912.

[3]) L. B. LOEB, Phil. Mag. (6) 48, 446. 1924; 49, 517. 1925; Proc. Nat. Acad. Amer. 11, 428. 1925; 12, 42. 1926.

[4]) J. FRANCK, Jahrb. Rad. u. El. 9, 235. 1912. R. SEELIGER, Handb. d. El. u. d. Magn. v. GRAETZ, Bd. III, 351. 1920. H. F. MAYER, Jahrb. Rad. u. El. 18, 201. 1922. K. PRZIBRAM, Handb. d. Phys. v. GEIGER und SCHEEL, Bd. XXII, 307. 1926.

für monomolekulare Ionen 1,38, für Ionen z. B. von neunfacher Masse 0,84 und für schwere Teilchen praktisch 0,75.

Aus der Abhängigkeit von der Größe der Ionen berechnet sich dann:

r (10^{-8} cm)	v (cm^2/Volt · sec)
sehr klein	1060
1,5	13,4
10	0,49
20	0,14
50	$25 \cdot 10^{-3}$
100	$6,4 \cdot 10^{-3}$
500	$2,7 \cdot 10^{-4}$

Andere theoretische Ansätze [Langevin, Reinganum, Wellisch, Thomson, Przibram, Loeb[1])] gelangen zu abweichenden Formeln, insbesondere durch die — von Lenard abgelehnte — Annahme, daß zwischen den Ionen und den elektrisch zwar neutralen, aber polarisierbaren Gasmolekeln auch noch elektrostatische Kräfte wirksam sind.

Derartige Formeln (z. B. von Wellisch und von Loeb) geben im allgemeinen die empirisch gefundenen Beweglichkeitswerte der Größenordnung nach richtig wieder, aber vielfach zu kleine Werte mit Abweichungen bis zu 50 %.

§ 3. Natur der Ionen.

Im Kap. V, § 4 waren der Beweglichkeit nach drei Haupttypen von Ionen unterschieden worden: schnelle (nur negative), normale und langsame Ionen. Auf Grund der im vorstehenden Paragraphen angeführten Beziehungen kann man über die Natur dieser Ionen bestimmte Aussagen versuchen.

a) Schnelle negative Ionen.

Die hohen Beweglichkeitswerte, die in der Größenordnung an die in der obigen Tabelle für verschwindend kleine Ionen geltenden Werte heranreichen, zusammen mit der schon öfters erwähnten Grundannahme, daß der primäre Ionisierungsvorgang in der Ablösung eines Elektrons von neutralen Gasmolekeln bestehe, führen zu der fast selbstverständlichen Auffassung, daß die schnellen Ionen freie Elektronen sind. Übrigens ist zu bemerken, daß dem aus der Lenardschen Formel berechneten Wert die Voraussetzung zugrunde liegt, daß $\bar{u}$, die mittlere

1) Siehe die Zitate auf S. 100 und 101.

Geschwindigkeit der Elektronen in der ungeordneten Bewegung, durch das Äquipartitionsprinzip der kinetischen Gastheorie gegeben sei; wenn aber die Zusammenstöße der Elektronen mit den Gasmolekeln elastische sind, findet eine Akkumulierung der durch das Feld auf der freien Weglänge gewonnenen Energie statt und es ist dann in die Formel ein höherer Wert von ū einzusetzen. Wie G. HERTZ[1]) gezeigt hat, ergibt sich dann auch — entsprechend dem empirisch beobachteten Verhalten bei tiefem Druck (vgl. S. 64/65) — eine Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Feldstärke und zwar Proportionalität der Wanderungsgeschwindigkeit $w = v\mathfrak{E}$ mit $\sqrt{\mathfrak{E}}$.

Zur Erklärung der nicht einheitlichen Werte der Beweglichkeit können zweierlei Hypothesen verwendet werden: entweder, daß sich in einem Gase ein bestimmtes Gleichgewichtsverhältnis zwischen dauernd freien Elektronen und durch Anlagerung an Gasmolekeln entstandenen normalen Ionen einstelle, oder daß diese Anlagerung vorübergehend erfolge, daher ein individuelles Ion abwechselnd als freies Elektron oder als normales Ion existiere und somit je nach der mittleren Dauer dieser Zustände einen entsprechenden mittleren Wert seiner Beweglichkeit aufweise. Erstere Annahme wird von WELLISCH, letztere von LENARD bevorzugt.

b) Die normalen Gasionen.

Schon vor der Aufstellung exakterer Formeln für die Beweglichkeit als Funktion der Ionenmasse und -größe ließ der Wert des Diffusionskoeffizienten D darauf schließen, daß ein normales Ion nicht ein einfaches Molekülion sondern ein Aggregat von mehreren Molekeln („komplexes Ion", „cluster") sei. Wie aus den im § 2 aufgestellten Formeln hervorgeht, ist im diesen Falle die Beweglichkeit nur mehr wenig abhängig von der Masse und in erster Linie durch die Größe des Ions bestimmt. Daher kann erstere nicht unmittelbar bestimmt werden, dagegen der Ionenradius aus den empirischen Beweglichkeitswerten als etwa zwischen den Grenzen 3 bis 5 Molekülradien liegend berechnet werden.

Im Gegensatz zu dieser wohl von den meisten Autoren bevorzugten Komplextheorie (vgl. besonders LANGEVIN, THOMSON, LENARD loco citato S. 100) wird von einigen Autoren auch monomolekulare Natur der normalen Ionen angenommen, so von WELLISCH[2]), SUTHERLAND[3]) und LOEB[4]), deren Argumente sich auf die praktische Unabhängigkeit

---

[1]) G. HERTZ, Verh. d. D. Phys. Ges. 19, 268. 1917; Phys. ZS. 26, 868. 1925.
[2]) E. M. WELLISCH, siehe S. 100, Anm. 4.
[3]) W. SUTHERLAND, Phil. Mag. (6) 18, 341. 1909.
[4]) L. B. LOEB, siehe S. 101, Anm. 3.

der Beweglichkeit von der Masse und den überragenden Einfluß der supponierten elektrostatischen Kräfte zwischen Ionen und Gasmolekeln gründen.

Nicht ganz so radikal sind die Hypothesen, welche zwar im allgemeinen die komplexe Natur der normalen Ionen zugeben, aber annehmen, daß sich unter frisch erzeugten Ionen das Übergangsstadium der monomolekularen Ionen auch empirisch nachweisen lasse, entsprechend Ionen von merklich größerer Beweglichkeit als den in der Tabelle S. 61/63 angeführten Werten. Theoretisch ist allerdings nach THOMSON[1]) die Dauer des Umwandlungsprozesses eines monomolekularen Ions in einen Komplex so klein anzusetzen (Größenordnung 10^{-8} sec bei Atmosphärendruck, 10^{-2} sec bei 10^{-3} At), daß der empirische Nachweis aussichtslos erscheint.

Anlaß zu den genannten Hypothesen gaben zunächst Beobachtungen von BECKER[2]) und ALTBERG[3]), welche in sehr reiner Luft Beweglichkeitswerte bis zu fast 6 cm^2/Volt·sec ergaben, die aber von diesen Autoren selbst wegen möglicher Störungen durch Diffusionsvorgänge nur mit Vorbehalt als reell betrachtet wurden. Analoge höhere Werte erhielt auch BUSSE[4]), dessen Schluß auf monomolekulare Ionen aber von SCHILLING[5]) widerlegt wurde.

Auch ERIKSON hat die S. 70 bereits besprochenen Ergebnisse über die zeitliche Beweglichkeitsabnahme der positiven Ionen in Luft so gedeutet, daß die negativen Ionen ($v = 1{,}87$) monomolekular seien, die positiven ursprünglich ebenfalls monomolekular, aber in Bruchteilen einer Sekunde in bimolekulare übergingen.

Vom Standpunkte der Komplextheorie aus kann der polare Unterschied der beiden Ionengattungen ($v_2 > v_1$) so gedeutet werden, daß die stabilen Komplexe um die positiven und negativen Ionen von verschiedener Größe seien — wobei freilich eine präzisere Formulierung und Begründung derzeit noch aussteht — oder aber, daß im früher schon besprochenen Sinne (vgl. S. 103) mit LENARD das negative Ion intermittierend als freies Elektron und als Komplexion existierend gedacht werde.

c) Die langsamen Ionen.

Den Beweglichkeitswerten entsprechen nach der Theorie relativ große Träger, etwa bis zum Radius $r = 500 \cdot 10^{-8}$ cm hinauf (vgl.

---

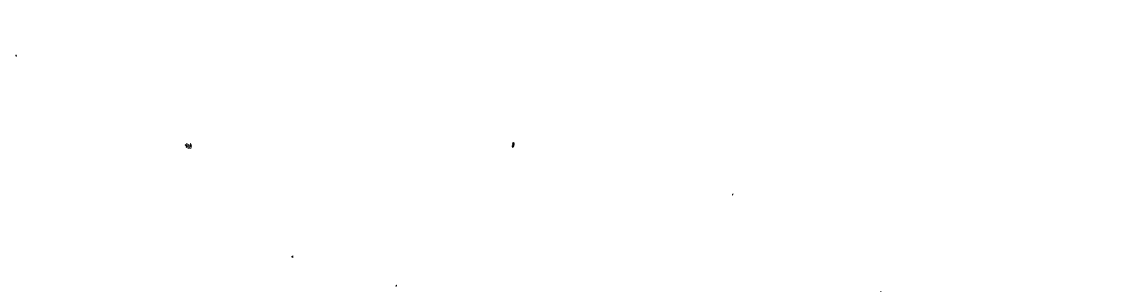
[1]) J. J. THOMSON, Phil. Mag. (6) 47, 352. 1924.

[2]) A. BECKER, Ann. d. Phys. (4) 36, 209. 1911; vgl. auch P. LENARD, Ann. d. Phys. 41, 93. 1913.

[3]) W. ALTBERG, Ann. d. Phys. 37, 849. 1912.

[4]) W. BUSSE, Ann. d. Phys. 81, 587. 1926; 84, 327. 1927.

[5]) H. SCHILLING, Ann. d. Phys. 83, 23. 1927.

[ab. S. 102). Die Bedingung für ihr Entstehen ist das Vorhandensein
;röberer Partikel, die von vornherein im Gase suspendiert sind (Konden-
ationsprodukte, Staub in der natürlichen Atmosphäre) oder von Kernen,
lie zugleich mit den normalen Ionen durch die Wirkung der Ionisatoren
rzeugt werden (vgl. die Literaturangaben zu Kap. V, § 4 und ins-
esondere die dort zitierten Arbeiten von DE BROGLIE und von LENARD).
3esonders in wasserdampfreicher Luft tritt dann ein mit der Zeit zu-
ıehmendes Wachsen der Größe ein.

ZWEITER TEIL

Die elektrischen Eigenschaften der Flamme

Von

A. Becker, Heidelberg

Erstes Kapitel.

Ältere Kenntnis. Grundlagen.

§ 1. Erste Beobachtungen an Flammen.

Wir gehen auf die ältere Literatur hier in systematisch kurz zusammenfassender Betrachtung nur so weit ein, als es zur Hervorhebung der Entwicklung der wesentlichen, die Flammenleitung betreffenden Gesichtspunkte erforderlich erscheint. Bezüglich näherer Einzelheiten verweisen wir auf anderweitige, mehr oder weniger vollständige Zusammenstellungen[1]).

1. Erste Angaben über das elektrische Verhalten von Flammen fallen zeitlich mit den ältesten Mitteilungen über elektrische Erscheinungen überhaupt zusammen. Schon Gilbert[2]) fiel es auf, daß elektrisierte Körper Flammen nicht anziehen und daß auch die Anziehung anderer Körper durch zwischengestellte Flammen verhindert wird. Die Florentiner Akademie[3]) führte dies auf die von ihr erkannte Eigenschaft der Flamme zurück, die elektrische Ladung eines genäherten Körpers zu zerstören.

Daß diese Wirkung auf eine Fortleitung der Ladung zurückzuführen ist, war erst aus viel späteren Beobachtungen[4]) zu schließen, die zeigten, daß der Ladungsverlust eines Körpers von einer Ladungsaufnahme benachbarter Körper begleitet sein kann. Eine entsprechende wichtige Beobachtung[5]) war die im Ergebnis der Spitzenwirkung

---

[1]) Z. B. G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität IV, 2, S. 870—897, 1885; J. Stark, Die Elektrizität in Gasen, 1902; A. Becker, Flammenleitung, Graetz' Handbuch d. Elektr. u. d. Magn. III, S. 441. 1920.

[2]) Gilberti tractatus de magnete, II. cap. 2. London 1600.

[3]) Saggi di naturali esperienze fatte nell' accademia del Cimento. Firenze 1667.

[4]) Winkler, Gedanken von der Elektrizität, Leipzig 1744; Waitz, Abhandl. v. d. Elektrizität, Berlin 1745; hierzu siehe auch Watson, 1746, und Priestley, 1766, bei Priestley, Geschichte der Elektrizität, deutsch von Krünitz.

[5]) Bennet, Phil. Trans. 1787, S. 288; Volta, Meteorol. Brief an Lichtenberg 1787.

vergleichbare Erscheinung der Aufladung eines mit einer isolierten Flamme verbundenen Elektroskops in der Nähe eines geladenen Körpers, die im Flammensammler eine praktische Anwendung zur Erforschung der atmosphärischen Elektrizität gefunden hat.

2. Zu neuer Erfahrung führten die ersten Versuche[1]) mit in die Flamme eingeführten Elektroden. Dabei zeigte sich die wichtige, damals unverstandene Tatsache, daß die Fortleitung der negativen Elektrizität durch Flammen, in welche die Zuleitungsdrähte eingeführt sind, ungleich schwerer erfolgt als diejenige der positiven Elektrizität. Es ist dies die Erscheinung der unipolaren Leitung, die in der Folgezeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden ist, durch welche die Verhältnisse in Flammen eine vertiefte Bearbeitung erfahren haben.

3. Ein wesentliches Ergebnis dieser Untersuchungen ist die zweifelsfreie Feststellung eines beträchtlichen Einflusses der Elektroden auf den Leitvorgang in der Flamme. Es zeigte sich zunächst[2]) bei Benutzung der Davyschen Glühlampe (über Alkohol ohne Flamme glühender Platindraht), daß die unipolare Ableitung der Elektrizität schon durch eine glühende Elektrode allein ohne Gegenwart einer Flamme hervorgerufen werden kann, und später fand sich[3]), daß auch in den Verbrennungsgasen einer Flamme mit glühenden Elektroden unipolare Leitung zu erhalten ist.

Eine besonders eingehende Behandlung erfuhr die Frage nach dem Elektrodeneinfluß durch sorgfältige systematische Versuche[4]) an der Alkoholflamme, die erkennen ließen, daß der hindurchgehende Strom immer in derjenigen Richtung den größeren Wert besitzt, für welche die Kathode die größere Elektrode ist. Man konnte hieraus auf einen besonders großen Widerstand an der Kathode schließen und es so verständlich finden, daß die Vergrößerung ihrer Oberfläche ihn offenbar verringert und die Stromstärke also erhöht. Hervorzuheben ist die gleichzeitige Beobachtung einer Zunahme des kathodischen Widerstandes mit wachsender Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden.

4. Während diese Versuche auf die Notwendigkeit der Berücksichtigung des Elektrodeneinflusses auf die Flammenvorgänge hinweisen, werden durch Beobachtungen über den Einfluß starker elektro-

---

[1]) Erman, Gilb. Ann. **11**, 149. 1802; **22**, 14. 1806.

[2]) E. Becquerel, Ann. chim. phys. (2) **36**, 328. 1827 und Pogg. Ann. **11**, 437. 1827.

[3]) Th. Andrews, Phil. Mag. (3) **9**, 176. 1838 und Pogg. Ann. **43**, 310. 1838.

[4]) W. Hankel, Pogg. Ann. **81**, 213. 1850; **108**, 146. 1859; Abhandl. K. Sächs. Ges. d. Wiss. **7**, 1. 1861.

statischer Felder auf die Gestalt der Flammen besondere elektrische Eigenschaften der von Elektroden freien Flammen angezeigt. Nachdem man gefunden hatte[1]), daß die Versuche, eine anziehende Wirkung geladener Körper auf die Flamme nachzuweisen, die bei GILBERT ein negatives Ergebnis hatten, tatsächlich positiv ausfallen, wenn starke und durch ständige Nachlieferung der von den Flammengasen abgeleiteten Ladungen konstant gehaltene Felder benutzt werden, ist von verschiedener Seite[2]) übereinstimmend festgestellt worden, daß im allgemeinen die äußeren Teile einer Flamme im elektrischen Felde nach der negativen, die inneren Teile schwach nach der positiven Elektrode hin abgelenkt werden. Die Flammen zeigen durch dieses Verhalten offenbar Eigenelektrizität an mit einem Überschuß von positiver Ladung in den äußeren, von negativer Ladung in den inneren Teilen, wie dies auch schon frühzeitig andere Versuche[3]) wahrscheinlich gemacht haben.

5. Auf einen „elektrischen Gegensatz an gewissen Teilen der Flamme" schienen auch mehrfach Beobachtungen[4]) hinzuweisen, nach denen allgemein in die Flamme eingeführte Metalle gegeneinander bzw. gegen den Lampenbehälter Potentialdifferenzen annehmen. Während diese Erscheinung von einigen Beobachtern der besonderen Verteilung der Eigenelektrizität der Flamme zugeschrieben wird, glauben aber andere, ihre Ursache in der Wirkung der Flammengase als Elektrolyt sehen zu müssen. Da aber auch zwischen Elektroden des gleichen Metalls, falls nur eine Verschiedenheit der geometrischen Form oder der Einführungsweise vorliegt, Potentialdifferenzen auftreten, die offenbar auf Temperaturunterschiede der Elektroden zurückzuführen sind, so war auch an eine thermoelektrische Ursache zu denken.

Der zwischen eingeführten Elektroden bei Abwesenheit äußerer elektromotorischer Kräfte auftretende „Flammenstrom" erscheint hiernach als eine wenig einfache Übereinanderlagerung verschiedener Einzeleinflüsse, unter denen der bereits auf anderem Wege festgestellte Elektrodeneinfluß besonders hervortritt. Diese auch später vielfach untersuchten[5]), mit den Versuchsbedingungen stark veränderlichen elektromotorischen Wirkungen bilden daher für die Lösung des Flammenproblems weniger ein wertvolles Untersuchungsobjekt als vielmehr eine

---

[1]) W. TH. BRANDE, Gilb. Ann. 52, 375. 1816.

[2]) Z. B. V. NEYRENEUF, Ann. chim. phys. (5) 2, 473. 1874; H. HERWIG, Ann. d. Phys. u. Chem. 1, 516. 1877; W. HOLTZ, Carls Rep. 17, 69. 1881.

[3]) POUILLET, Ann. chim. phys. (2) 35, 401. 1827; Pogg. Ann. 11, 417. 1827.

[4]) Vgl. z. B. W. HANKEL, Pogg. Ann. 81, 213. 1850; E. BECQUEREL, Ann. chim. phys. (3) 42, 412. 1854; J. KOLLERT, Ann. d. Phys. u. Chem. 21, 244. 1884.

[5]) Z. B. J. ELSTER und H. GEITEL, Ann. d. Phys. u. Chem. 16, 193. 1882.

empfindliche Störungsquelle, deren Ausschaltung zur wichtigen Voraussetzung jeder kritischen Flammenuntersuchung werden mußte.

§ 2. Einführung der metalldampfhaltigen Bunsenflamme.

6. Eine wesentliche Förderung hat die Kenntnis der Flammenleitung durch HITTORF[1]) erfahren. Angeregt durch die von ihm erkannte Ähnlichkeit der elektrischen Verhältnisse an der Kathode in der gasverdünnten Entladungsröhre und in Flammen, hoffte er, durch weiteres Studium der einer Variation der Versuchsbedingungen leichter zugänglichen Flammen zu besserem Verständnis dieser Verhältnisse vordringen zu können.

HITTORF hat seinen Untersuchungen zum erstenmal die Bunsenflamme zugrunde gelegt, die gegenüber den bisher benutzten Flammen konstantere Bedingungen versprach. Seine von vornherein auf die Ergründung des kathodischen Widerstandes gerichteten Versuche zeigten zunächst, daß der Stromdurchgang durch die Flamme mit der Temperatur derselben stark wächst und daß hierfür offenbar hauptsächlich die Temperatursteigerung der Kathode verantwortlich ist. Der Einfluß der Temperatur ist meist viel größer als derjenige der Kathodenfläche, so daß der letztere durch den ersteren leicht verdeckt werden kann. Im allgemeinen ist der Widerstand der Flammensäule sehr gering im Vergleich mit dem Widerstand an der Kathode, was aus der Beobachtung hervorgeht, daß die Stromstärke durch beträchtliche Abstandsänderungen der Elektroden bei unveränderter Lage der Kathode kaum beeinflußt wird. Diese hier einfach und treffend erklärte Beobachtung ist in neueren Untersuchungen mit teilweise falschen Vorstellungen verbunden worden (vgl. **87**), was bei genügender Beachtung dieser älteren Literatur hätte vermieden werden können.

7. HITTORF untersuchte nun auch zum erstenmal den Einfluß eines in die Flamme eingeführten Alkalisalzes auf den Stromdurchgang und lieferte damit die Grundlage für die gesamte spätere Untersuchung der elektrischen Eigenschaften metalldampfhaltiger Flammen. Er zeigte, daß die durch eine äußere elektromotorische Kraft unterhaltene Stromstärke beträchtlich wächst, wenn eine Kalium- oder Natriumsalzperle derart in die Flamme eingeführt wird, daß der durch Reduktion des Salzes entstehende leuchtende Metalldampf die Elektroden, insbesondere die Kathode, bespült. Die Salze des Kaliums zeigten stärkere Wirkung als diejenigen des Natriums und die Sauerstoffsalze wiederum stärkere als die Haloidsalze (vgl. **84**). Eine besonders große Steigerung

[1]) W. HITTORF, Pogg. Ann. **136**, 225. 1869; Jubelband S. 430. 1874.

erfährt der Strom dann, wenn die Salzperle selbst zur Kathode gemacht wird. In diesem Fall findet eine so große Verminderung des kathodischen Widerstandes statt, daß jetzt der Widerstand der Flammengase nicht mehr gegen diesen völlig zurücktritt, was daraus zu ersehen ist, daß jetzt eine Änderung des Elektrodenabstandes zu einer entsprechenden Änderung des Stromes führt. Man konnte unter diesen für die Ermittlung der elektrischen Verhältnisse auf der Strombahn fern von der Kathode günstigen Versuchsbedingungen schließlich auch einen kleinen Anodenwiderstand feststellen[1]). Wurde die Salzperle dagegen zur Anode gemacht, während die Kathode von Metalldampf frei blieb, so war, wie zu erwarten, kaum eine Begünstigung der Elektrizitätsleitung nachweisbar.

Daß der durch diese Versuche für die einzelnen Stellen der Leitungsbahn angezeigte „Widerstand" einfach als Ohmscher Widerstand aufzufassen sei, war von vornherein wenig wahrscheinlich, zumal schon früh deutliche Anzeichen dafür gefunden wurden (vgl. 8), daß das Ohmsche Gesetz offenbar nicht allgemein auf die Flammenleitung anwendbar ist. Da der Mechanismus des Leitvorganges zunächst ganz unbekannt blieb, so konnte es sich lediglich um eine Bezeichnung für den empirischen Faktor (Spannungsdifferenz bzw. elektrische Feldstärke) handeln, der an den einzelnen Stellen der Flamme für die Stromstärke maßgebend ist.

8. Hervorzuheben sind noch einige wichtige Feststellungen über den Zusammenhang der Stromstärke mit der Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden. Für die reine Flamme findet sich im Bereich kleiner Elektrodenspannungen ein sehr nahe linearer Anstieg der Stromstärke mit der Spannung[2]), während beim Übergang zu größeren Spannungen die Stromstärke weniger als proportional anwächst[3]). Es ist damit Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes nur für ein kleines Anfangsstück der Stromspannungskurve angezeigt. Wird aber eine Salzperle zur Kathode gemacht, so wächst der Strom auch noch bei höheren Spannungen mit diesen proportional an[4]). Die auf zahlreichen späteren Untersuchungen beruhende neuere Kenntnis ist mit diesen frühen Feststellungen in vollem Einklang (vgl. Kap. III § 2).

Während durch diese Untersuchungen in erster Linie die Bedeutung des Elektrodeneinflusses durch besonders charakteristische Feststellungen neu betont wird, enthalten sie doch andererseits auch deutliche Hin-

---

[1]) F. Braun, Pogg. Ann. 154, 481. 1875.
[2]) E. Hoppe, Ann. d. Phys. u. Chem. 2, 83. 1877.
[3]) W. Hankel, Pogg. Ann. 81, 213. 1850.
[4]) W. Hittorf, Pogg. Ann. 136, 225. 1869.

weise auf einen Einfluß der Flamme selbst, durch welche die spätere Forschung die Anregung zu eingehenderer Berücksichtigung der elektrischen Verhältnisse im Flammeninneren und damit zu weiterem Eindringen in das Wesen der Flammenleitung erhielt.

§ 3. Erster Einblick in das Wesen der Flammenleitung.

9. Alle ersten, der Frage nach den Ursachen der in Flammen beobachtbaren Leitungsströme zugewandten Erwägungen waren entscheidend geleitet von der oben angedeuteten reichen, auf die große Bedeutung der durch die Elektroden bedingten Verhältnisse hinweisenden Erfahrung. Sie konnten daher vorzugsweise dazu anregen, die an heißen Metallen sich abspielenden Vorgänge allgemein weiter zu untersuchen. Ein Vordringen zu treffenden Vorstellungen über den Leitvorgang im Flammeninneren war aber auf diesem Wege so sehr erschwert, daß es ganz neuer Erfahrung bedurfte, um die für das Verständnis des ganzen Erscheinungsgebietes wesentlichen Gesichtspunkte zu gewinnen.

Diese Erfahrung beruht auf Untersuchungen von GIESE[1]) über die elektrischen Eigenschaften der von der Flamme abströmenden Verbrennungsgase. Der Einfluß der Elektroden tritt hier zurück, und die Vorgänge im Gase selbst treten infolgedessen deutlich hervor. Die Verbrennungsgase besitzen, wie schon länger bekannt war[2]), nach ihrer Trennung von der Flamme noch ein deutliches, mit der Zeit aber schnell abnehmendes Leitvermögen. Die nähere Verfolgung der Erscheinung ließ nun erkennen, daß dieses Leitvermögen nicht etwa an eine hohe Temperatur des Gases gebunden ist. Denn wenn es auch offenbar der hohen Temperatur in der Flamme seine Entstehung verdankt, so bleibt es doch auch im völlig abgekühlten Gas noch nachweisbar. Die Verringerung des Leitvermögens ist abhängig von der Zeit und dem Weg, den das Gas von der Flamme bis zum Beobachtungsort zurücklegt. Sie wächst außerdem durch den Prozeß der Elektrizitätsleitung selbst; das Leitvermögen verschwindet besonders rasch beim Hindurchleiten des Gases durch ein starkes elektrisches Feld (vgl. auch Kap. IV, § 5).

10. Diese Erscheinungen finden durch die Annahme einer konvektiven Fortführung von im Gase vorhandenen elektrischen Ladungen ihre einfachste Erklärung. Da GIESE die Elektrisierbarkeit der Gasmoleküle selbst nicht annehmbar erscheint — die häufige Beobachtung, daß der Dampf von einer geladenen Flüssigkeit stets ungeladen entweicht,

---

[1]) W. GIESE, Ann. d. Phys. u. Chem. **17**, 1 u. 236. 1882; **37**, 576; **38**, 403. 1889.
[2]) H. BUFF, Lieb. Ann. **90**, 1. 1854.

konnte u. a. diesen Schluß damals nahelegen[1]) — so betrachtet er als die Träger der elektrischen Gasladung Atome oder Atomgruppen, in welche die Gasmoleküle infolge der in der Flamme vorhandenen heftigen molekularen Bewegungen zerfallen sollen. Diese „Ionen" würden schon vor ihrer Abspaltung im Molekül vorhanden sein; sie würden sich von den elektrolytischen Ionen aber dadurch unterscheiden, daß das Vorzeichen der Ladung nicht durch die chemische Natur des Ions bestimmt sein sollte. Die Größe der Leitfähigkeit wäre dann festgelegt durch die jeweils vorhandene Anzahl dieser Ionen, die durch die Häufigkeit der bei Zusammenstößen erfolgenden gegenseitigen Neutralisation und durch die Fortführung in elektrischen Feldern beeinflußt ist.

Wenn auch diese spezielle Ansicht über die Natur der Elektrizitätsträger nicht als gesichert gelten durfte und die Übertragung der Vorstellungen auf den wichtigeren Fall der Elektrizitätsleitung in Salzflammen zunächst die ebensowenig gestützte Annahme elektrolytischer Spaltung in den Vordergrund treten ließ, so war jedenfalls durch die Auffassung des Leitungsstromes in gasförmigen Medien als eines durch besondere Bestandteile im Gase getragenen Konvektionsstromes die wesentliche Grundlage für den weiteren Fortschritt gewonnen, die sich nahe zu gleicher Zeit auch in anderen Fällen erkannter Gasleitung bewährt hat. Die Sicherheit, daß die Ladungsträger keineswegs größere Partikel sein müssen, die in Flammengasen nie fehlen und daher hier als Ladungsträger hätten in Betracht kommen können, ist wenig später durch die Untersuchung der Wasserfallelektrizität[2]) erbracht worden.

Diese theoretische Einsicht ist zusammen mit der nicht geringen Zahl tatsächlicher experimenteller Feststellungen als wesentliches, unvergängliches Ergebnis der älteren Forschung auf unserem Gebiet zu betrachten. Der neueren Forschung war damit der Weg für weiteres Eindringen vorgezeichnet.

11. Ist der Stromtransport durch die Wanderung diskreter Elektrizitätsträger bedingt, so ist die beobachtbare Stromstärke gleich der Elektrizitätsmenge, welche die wandernden Träger in der Zeiteinheit durch den Querschnitt der Strombahn führen bzw. den Elektroden übertragen. Diese Elektrizitätsmenge ist danach abhängig von der Anzahl der im Dampfraum vorhandenen Trägerzahl, von der Ladung der Träger und von ihrer Beweglichkeit. Die erstere ist durch die vorhandenen Ursachen der Entstehung und Vernichtung der Träger bestimmt. Die

---

[1]) Vgl. hierzu P. Lenard, Probleme komplexer Moleküle, Heidelb. Winters Verlag, 1914.

[2]) Vgl. P. Lenard, Über Kathodenstrahlen, V. wiss. Verl. 1920, S. 56.

Beweglichkeit hängt einerseits ab von der Natur des Trägers und des Mediums — diese bestimmen die Wanderungsgeschwindigkeit im Einheitsfeld — andererseits von dem auf der Strombahn wirksamen elektrischen Feld, das durch die Elektrodenspannung und die besondere Verteilung des Feldes zwischen den Elektroden gegeben ist.

12. Der kürzeste Weg zum Verständnis der Flammenleitung geht hiernach von der Erforschung der Trägereigenschaften aus. Als zweite Aufgabe tritt die Untersuchung der Entstehungsweise der Elektrizitätsträger hinzu. Durch Zusammenfassung der diese beiden Hauptfragen betreffenden, auf direktem oder indirektem Wege gewonnenen Erfahrung ist die Erzielung eines einheitlichen, das Gesamterscheinungsgebiet quantitativ zeichnenden Bildes zu erstreben.

§ 4. Natur der Elektrizitätsträger.

Die grundlegende Erkenntnis der Natur der Elektrizitätsträger in Flammen verdanken wir einer Untersuchung aus dem Jahre 1902[1]).

13. Die positiven Elektrizitätsträger einer metalldampfhaltigen Flamme sind die freien Metallatome, die durch die Spektren in der Flamme als vorhanden angezeigt sind. Es wird dies durch eine Erscheinung unmittelbar veranschaulicht, die wir im Bilde (Fig. 1) wiedergeben.

Fig. 1a. Flamme ohne Feld und ohne Metall.

Eine Bunsenflamme (Flachbrenner) befinde sich zwischen zwei vertikalen, einander parallelen, entgegengesetzt aufgeladenen Metallplatten, also in einem horizontal verlaufenden elektrischen Felde[2]) (Fig. 1b). Man beobachtet dann nur eine sehr geringfügige Annäherung des einen Flammenrandes gegen die Kathode hin, wie der Vergleich mit der im feldfreien Raum brennenden Flamme (Fig. 1a) zeigt. Bringt man dann eine Salzperle in die Flamme, so bemerkt man, daß der von

[1]) P. Lenard, Über die Elektrizitätsleitung in Flammen, Ann. d. Phys. 9, 642. 1902.

[2]) Hergestellt mit 3000 Volt Elektrodenspannung bei 44 mm Abstand der gerade außerhalb der Flamme befindlichen, durch Punkte angemerkten Elektroden (Platinnetze).

b
Flamme mit Feld und ohne Metall.

c
Flamme ohne Feld und mit Metall (Tl).

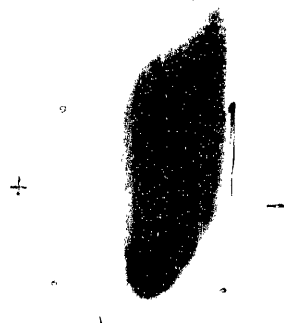
d
Flamme mit Feld und mit Metall (Tl).

e
Flamme mit Feld und mit Metall (Na).

Fig. 1 a—e. Elektrodenabstand überall 44 mm. Elektrodenspannung 3000 Volt.

der Perle aus sich bildende, kometenförmige, farbig leuchtende Dampfstreifen nicht, wie in der feldfreien Flamme (Fig. 1c), senkrecht nach oben, sondern schräg verläuft, und zwar erfolgt die Ablenkung stets nach der negativen Platte hin, wie dies Fig. 1d für Thaliumdampf und Fig. 1e für Natriumdampf zeigt. Steht die negative Platte in einiger Entfernung vom Flammensaum, so sieht man den leuchtenden Dampfstreifen auch seitlich aus der Flamme heraus seinen Weg gegen diese Platte hin fortsetzen (in den beiden Bildern d und e angedeutet), wobei ihn ein Teil der Flamme selbst begleitet, so daß diese einen seitlichen Fortsatz erhält, während sie im übrigen so ruhig und ungestört bleibt wie ohne Einführung der Salzperle.

Man sieht aufs deutlichste, daß nicht die Flamme, wohl aber der Metalldampf in ihr das wesentlich Abgelenkte ist. Diese Ablenkung erscheint bei Tl, dem höheren Atomgewicht entsprechend, deutlich größer als bei Na.

Bringt man die Salzperle in verschiedene Teile der Flamme, so zeigt sich, daß die auffällige Wanderung des Dampfstreifens nur dann auftritt, wenn die Perle sich im Flammeninneren befindet. Führt man dagegen eine Salzperle vorsichtig nur so weit von außen an den Flammensaum heran, daß sie diesen eben zu färben beginnt, so leuchtet zwar der aufsteigende Dampfstreifen, ohne aber irgendwie merklich abgelenkt zu werden. Die weniger abgelenkten Teile des Dampfstreifens der Bilder sind dementsprechend teilweise dem in den Saum diffundierten Metalldampf zuzuschreiben, teilweise befinden sie sich auch in dem sehr elektronenreichen, gegen die positive Elektrode zu gelegenen Teil der Flamme, wo viel Neutralisation stattfindet und der positiv geladene Zustand der Metallatome also seltener sein muß.

Diese namentlich bei Benutzung der Salze der Alkalimetalle und auch des Thalliums sehr deutliche Erscheinung findet sich auch bei allen anderen darauf untersuchten flüchtigen Stoffen wie z. B. bei den Dämpfen der Erdalkaliverbindungen, des Selens, Tellurs, des Kupferchlorids und der Borsäure, wobei in der gleichen Flamme die einzelnen Stoffe recht verschiedene Streifenschiefe besitzen können.

Mit der Wanderung der positiven metallhaltigen Träger ist stets merkliche Leitfähigkeit der Flamme verbunden. Es ist dies leicht nachweisbar durch gleichzeitige Messung der Spannungsdifferenz der beiden Flammenelektroden, wenn dieselben unter Einschaltung großer Widerstände mit einer Akkumulatorenbatterie als Elektrizitätsquelle verbunden sind. Diese Spannungsdifferenz bleibt nahe ungeändert, wenn nur der Saum der Flamme gefärbt wird, während sie stark vermindert ist, wenn sich das Salz im Flammeninneren befindet. Ganz

asselbe Verhalten zeigt auch die Spannungsdifferenz von Drahtsonden, elche in den jeweils gefärbten Teil der Flamme eingeführt werden. Die Wanderungserscheinung tritt auch in der *freien Flamme* auf, enn weder glühende Elektroden noch eine Salzperle in sie eingeführt ind. Man kann dies zeigen indem man die beiden Elektroden außerhalb er Flamme anbringt und den Salzdampf etwa durch die unteren Luftöcher des Brenners einführt.

Diese Erscheinungen sind nicht nur in der Leuchtgasflamme sondern uch in anderen Flammen, wie z. B. in der *Wasserstofflamme*, m *Leuchtgassauerstoffgebläse* und in der *elektrischen Bogenlamme*[1]) beobachtbar. In *metallfreien* Flammen, deren (relativ geinge) Ablenkbarkeit schon durch ältere Erfahrung nachgewiesen ist (**4**), ertreten offenbar die Atome des Wasserstoffes bzw. des Kohlenstoffes as Metall.

14. *Die positive Ladung der Metallatome in der Flamme st keine dauernde, sondern es findet ein fortwährender Wechsel von Neutralisation und Wiederladung statt, wobei der ungeladene Zustand meist der viel häufigere ist.* Zu dieser wichtigen Erkenntnis führte die quantitative Verfolgung der Dampfstreifenablenkung, da sie unmittelbare Aussagen über die *Wanderungsgeschwindigkeiten* der (sichtbaren) positiven Träger ermöglicht (vgl. auch Kap. IV, § **3**, **b**). Die Bahn eines Metallatoms in der Flamme wird bei den hier beschriebenen Versuchen durch zwei aufeinander senkrechte Geschwindigkeitskomponenten festgelegt, nämlich einerseits durch die Geschwindigkeit der aufsteigenden Flammengase und andererseits durch die Wanderungsgeschwindigkeit des Atoms im horizontalen elektrischen Feld. Letztere kann also ohne weiteres aus der meßbaren Flammengeschwindigkeit (vgl. Kap II § **5**) und der Streifenschiefe — nach Abzug der Eigenschiefe der reinen Flamme — ermittelt werden.

Die quantitative Durchführung einer solchen Messung mit einer *Lithiumkarbonatperle* ergab für die Wanderungsgeschwindigkeit der rot leuchtenden Lithiumträger im elektrischen Einheitsfelde den Wert von 0,08 cm/sek : Volt/cm. Dieser Wert ist beträchtlich geringer, als wie er unter den Bedingungen des Versuches auf Grund einer früher gewonnenen einwandfreien Wanderungsgeschwindigkeitsgleichung[2]) (näheres siehe Kap. IV, **132**) für dauernd mit einer positiven Elementarladung versehene Lithiumatome zu erwarten gewesen wäre. Die erste

[1]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **17**, 222 f. 1905.

[2]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **3**, 313. 1900.

Annahme zu einer Erklärung dieser Verschiedenheit hätte die sein können, daß die Lithiumdämpfe nicht aus einzelnen Atomen sondern aus Aggregaten sehr vieler Atome oder Moleküle beständen. Da dies aber kaum mit der Beschaffenheit des Spektrums dieser Dämpfe und mit der Höhe der Temperatur der Flamme vereinbar erschiene, so blieb zur Beseitigung der Schwierigkeit nur die andere Annahme, daß die Metallatome offenbar nicht dauernd mit einem Elementarquantum positiver Elektrizität geladen sind, so daß im Mittel über die ganze Zeit ihrer Wanderung nur ein geringer Überschuß positiver Elektrizität in diesen Trägern vorhanden ist.

Dieser Schluß hat sich durchaus bewährt und ist in der Folgezeit für das Verständnis der Flammenvorgänge von größter Bedeutung geworden. Derselbe Zustand fortwährenden Wechsels zwischen Neutralisation und Wiederaufladung konnte später auch bei den Kanalstrahlen festgestellt werden[1]).

15. Außer den langsam wandernden positiven Elektrizitätsträgern sind in der Flamme schneller wandernde positive Träger angezeigt (vgl. Kap. IV, **148**), die ebenfalls aus den Atomen des eingeführten Metalls bestehen, aber als dauernd geladen zu betrachten sind. Die Zahl dieser „Träger zweiter Art" ist im Dampfstreifen immer sehr viel geringer als diejenige, der „Träger erster Art". Sie gehen farblos durch die Flamme, und es ist unentschieden, ob sie überhaupt kein Licht emittieren oder ob sie nur infolge ihrer geringen Zahl unsichtbar bleiben. Es handelt sich hier offenbar um eine geringe Anzahl solcher Metallatome, welche unter günstigen Bedingungen, falls sie etwa aus dem intensiven Dampfstreifen heraustreten, weniger häufig der Neutralisation unterliegen. Sie werden vorzugsweise von denjenigen Methoden der Geschwindigkeitsmessung dem Nachweis zugänglich gemacht, welche geeignet sind, gerade die schnellsten Träger gesondert zu messen.

16. Die Träger der negativen Elektrizität in der Flamme sind Elektronen. Ein erster Hinweis auf die erheblich größere Beweglichkeit der negativen Elektrizitätsträger gegenüber derjenigen der positiven kann in dem seit langem bekannten unipolaren Verhalten der Flammen (**2**) erblickt werden. Durch Leitfähigkeitsmessungen (Kap. III, **111**) war ferner schon früh der Schluß nahegelegt worden, daß die negativen Träger aller salzhaltigen Flammen identisch seien[2]), was zunächst annehmen ließ, daß sie etwa OH-Ionen seien. Es ist schließlich die aus

---

[1]) W. Wien, Bay. Akad. **38**, 55. 1908.

[2]) S. Arrhenius, Bihang Stockholm. Akad. 8. Okt. 1890; Ann. d. Phys. u. Chem. **42**, 18. 1891.

den Ablenkungsversuchen entnommene Tatsache hervorzuheben, daß sie unsichtbar sind. Ein gesicherter Schluß auf die Natur der negativen Träger war aber erst möglich geworden[1]), nachdem die Messung der Wanderungsgeschwindigkeit (vgl. Kap. IV, § **4**) den hohen Wert von etwa 1200 cm/sek : Volt/cm angezeigt hatte[2]) und nachdem vorher der Zusammenhang zwischen Wanderungsgeschwindigkeit und Größe von Elektrizitätsträgern allgemein untersucht worden war (vgl. **14**), woraus sich ergab, daß eine Wanderungsgeschwindigkeit der gefundenen Größenordnung keinesfalls mit der Annahme einer materiellen Masse verträglich wäre, wenn man nicht die von vornherein unwahrscheinliche Annahme machen wollte, daß jeder dieser Träger mit sehr vielen negativen Elementarladungen beladen sei. Sehr viel später ist auch in kalten leitenden Gasen ein Fall ständigen Vorhandenseins freier Elektronen erkannt worden[3]).

§ 5. Die Entstehung der Elektrizitätsträger.

17. Die ursprünglich naheliegendste Annahme einer elektrolytischen Dissoziation in Flammen, die längere Zeit festgehalten worden ist, kann nach der neueren Kenntnis als ausgeschlossen gelten. Es sind zwar positiv geladene materielle Träger gefunden; es gelingt aber niemals, auch nicht unter Zuhilfenahme besonderer Reagenzien, ein negatives elektrolytisches Ion in der Flamme nachzuweisen[4]). Wird beispielsweise neben eine Kochsalzperle gegen die positive Platte zu, dicht außerhalb des wandernden gelben Natriumdampfstreifens ein reiner Kupferdraht in den Saum oder in das Innere der Bunsenflamme gebracht, so tritt an dem Draht doch keine Spur der grünen oder blauen Kupferfärbung auf, welche ein höchst empfindliches Mittel ist, Chlor in der Flamme am Ort des Drahtes nachzuweisen. Die Färbung erscheint auch dann nicht, wenn der Draht selbst zur positiven Elektrode gemacht wird. Andererseits kann das Metallatom nicht nur als Kation sondern auch als Anion auftreten (Kap. IV, **162**). Es wird auch eine elektrolytisch dissoziierende Wirkung der Bestandteile der Flamme nirgends angezeigt, insbesondere spielt auch ein Wassergehalt der Flamme keine ersichtliche Rolle.

---

[1]) P. Lenard, Ann. d. Phys. 9, 649. 1902.

[2]) G. Moreau, C. R. 134, 1575. 1902. Weiteres zur Kenntnis dieser Wanderungsgeschwindigkeit siehe Kap. IV, § 4.

[3]) J. Franck, Verh. d. D. Phys. Ges. 12, 613. 1910.

[4]) P. Lenard, Ann. d. Phys. 9, 646. 1902.

Auch bei kalten, elektrisch leitenden Gasen, wo negative materielle Träger sich finden, konnte zu nahe gleicher Zeit[1]) sichergestellt werden, daß diese Träger nicht auf dem Wege elektrolytischer Dissoziation entstehen, sondern daß sie das Ergebnis der Anlagerung von aus Molekülen frei gewordenen Elektronen an andere, elektrisch neutrale Gasmoleküle sind, wonach es auch erklärlich ist, daß sie der Definition elektrolytischer Anionen — deren elektrische Ladung der chemischen Valenz entspräche — im allgemeinen nicht genügen.

18. Als Ursache des Auftretens freier Metallatome in der Flamme tritt an Stelle der elektrolytischen Dissoziation offenbar die thermische Dissoziation, wozu noch die Mitwirkung chemischer Reduktion des eingeführten Salzes etwa durch den vorhandenen Kohlenstoff oder Wasserstoff kommen kann.

Als ganz auf thermische Dissoziation deutend, kann die Beobachtung erwähnt werden, daß wasserfreies Kochsalz eine Schwefelkohlenstoffflamme gelb färbt. Der Zerfall der Sauerstoffsalze der Alkalien zu Oxyd und Säureanhydrid in der Bunsenflamme kann unmittelbar mit dem Auge wahrgenommen werden[2]). Bringt man beispielsweise eine Lithiumboratperle in die Flamme, so sieht man in der Mitte des von ihr aufsteigenden breiten, roten Dampfstreifens einen schmalen grünen Streifen sich abheben. Offenbar haben sich hier die Produkte der Dissoziation — Lithiumoxyd bzw. Lithium und Borsäure — bei der großen Verschiedenheit ihrer Molekulargewichte durch Diffusion getrennt, wie auch Metalle merklich verschiedenen Atomgewichts — beispielsweise Natrium und Lithium — in derselben Weise sich deutlich in der Flamme trennen.

19. Die aus den Molekülen des verdampften Salzes in Freiheit gesetzten Metallatome sind ursprünglich als elektrisch neutral zu betrachten[3]). Als Ursache ihrer positiven Ladung, durch welche sie zu Elektrizitätsträgern werden, ist ebenso wie in gewöhnlichen Gasen der Austritt je eines Elektrons anzusehen, welches dann selbst den negativen Elektrizitätsträger darstellt. Die Wanderungsgeschwindigkeiten zeigen, daß beide Träger aber nicht beständig sind, sondern daß ein steter Wechsel von Emission und Wiederaufnahme eines Elektrons seitens des Metallatomes stattfindet.

---

[1]) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12, 474. 1903.

[2]) P. Lenard, Ann. d. Phys. 17, 237. 1905.

[3]) Aus der Salzperle selbst können wohl Metallionen direkt als positiv geladene Atome entweichen, da sie unbeschwert im geschmolzenen Salz enthalten sind (P. Lenard, Ann. d. Phys. 17, 206. 1905 und Probleme komplexer Moleküle I, S. 13, 14. 1914). Dies ist bestätigt durch die Versuche von G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 75, 337. 1924; 80, 588. 1926.

20. Es wird hierdurch angezeigt, daß die verschiedenen Zustände in der Flamme offenbar als Gleichgewichtszustände aufzufassen sind, deren Beschreibung mit Hilfe begründeter Vorstellungen über die Art des Elektronen liefernden Vorganges versucht werden kann.

Die erstmalige Beschreibung dieses Weges zum Verständnis der Flammenleitung schließt sich unmittelbar an die Auffindung der vorstehend zusammengefaßten wichtigen Erfahrungstatsachen an[1]). Als Ursache der Elektronenabgabe seitens der Atome, welche Eigenschaft allgemein als „Emissivität" bezeichnet werden kann, hat diese Erfahrung die „Nähewirkung" wahrscheinlich gemacht, d. h. die bei großer gegenseitiger Nähe zweier Atome stattfindende Wirkung des Ineinandergreifens der elektrischen Felder dieser Atome. Diese Wirkung kann nur beim Zusammentreffen zweier Atome zustande kommen, so daß also die Zahl der Zusammenstöße für die Häufigkeit der Elektronenemission maßgebend wird, wobei aber nicht der Stoß selbst, sondern nur die während desselben vorhandene große Nähe der Atome elektronenbefreiend wirken soll.

Es ist nach dieser Vorstellung auch eine Abhängigkeit der Emissivität der Atome von der Höhe der Flammentemperatur, d. h. von der Geschwindigkeit der Wärmebewegung der Atome zu erwarten, da von ihr die Zahl der Zusammentreffen und die Größe der erreichbaren gegenseitigen Annäherung abhängt. Es ist außerdem eine Abhängigkeit der Emissivität von der chemischen Beschaffenheit der Atome anzunehmen.

Die große Wirkung der Metallatome in der Flamme, welche auch in dem für die Elektrizitätsleitung maßgebenden Verhalten der Metallatome im festen Aggregatzustand kenntlich wird, nötigt zu der Auffassung, daß diese Atome vornehmlich der Nähewirkung zugänglich, d. h. emissiv sind. Bei den anderen Atomen bzw. Molekülen der Flamme tritt die Erscheinung jedenfalls stark zurück. Auch eine chemische Bindung der Metallatome, z. B. an Chlor, vermindert diese Emissivität erheblich (vgl. **131**). In der reinen Flamme kommt die Rolle des Metalles offenbar gewissen metallähnlichen Atomen, wie denen des Kohlenstoffes und Wasserstoffes, zu.

21. Es ist nun eine wichtige Frage, ob die Nähewirkung in der Flamme etwa nur beim Zusammentreffen von Metallatom mit Metallatom — wie im festen Aggregatzustand — oder ob sie auch beim Zusammen-

---

[1]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **17**, 242. 1905; Heidelb. Akad. d. Wiss. A. **34**. 1911; **17**. 1914.

treffen von Metallatomen mit den Flammenmolekülen stattfinde. Ihre Beantwortung war am unmittelbarsten durch geeignet gewählte Versuche zu erwarten. Als solche kamen besonders Beobachtungen über den Einfluß des Gasdruckes und der Metallkonzentration auf die in der Leitfähigkeit der Flamme und in der Wanderungsgeschwindigkeit der Metallatome sich äußernde Häufigkeit der Umladungen der Träger in Betracht. (Näheres hierüber siehe Kap. III, § 8.)

Diese Versuche schienen dafür zu sprechen, daß die Elektronenbefreiung aus den Metallatomen in der Flamme ganz oder vorwiegend beim Zusammentreffen der Metallatome miteinander erfolge. Inzwischen hat es sich gezeigt, daß die dabei benutzte Methode der Flammenstreifen, die ursprünglich für einen ersten Einblick in die Flammenvorgänge wertvolle Dienste geleistet hat (**13**, **14**), zu genauen quantitativen Schlüssen, auf die es hier ankommt, schwer ausnutzbar ist, weil der Flammenstreifen, namentlich bei größerer Metallkonzentration, erhebliche, nicht leicht ausschaltbare Störungen des elektrischen Meßfeldes verursacht.

Daß der aus diesen Versuchen gezogene Schluß in der Tat nicht der Wirklichkeit entspricht, ist neuerdings durch eine sorgfältige kritische Untersuchung der Leitfähigkeit der gleichförmig mit Salzdampf beschickten Flamme erwiesen worden[1]) (vgl. **120**). Die Untersuchung stellt zweifelfrei fest, daß die Anzahl der in der Zeit- und Raumeinheit frei werdenden Elektronen direkt proportional ist der Zahl der in der Raumeinheit der Flamme vorhandenen Metallatome, was nur so zu deuten ist, daß die Elektronenbefreiung in der Hauptsache bei den Zusammenstößen der Metallatome mit den Flammenmolekülen stattfindet.

22. Dies Ergebnis ist als gesicherte Grundlage für das quantitative Eindringen in die Flammenvorgänge zu benutzen. Seine unmittelbare Auswertung kann auf dem Wege gaskinetischer Verfolgung aller seiner der Prüfung an der Erfahrung zugänglichen Konsequenzen erfolgen. Die ersten quantitativen Feststellungen solcher Art, denen die ursprüngliche Annahme des bevorzugten Zusammenwirkens der Metallatome untereinander zugrunde lag, bedürfen hierzu nur einiger leicht durchführbarer Abänderungen[2]) (vgl. Kap. VI, § **2a**).

23. Man kann das genannte Ergebnis offenbar auch allgemeiner als einen Hinweis auf die Tatsache auffassen, daß die Elektronenbefreiung aus den Metallatomen Folge der Energieentnahme dieser Atome

---

[1]) E. Zachmann, Ann. d. Phys. 74, 461. 1924.
[2]) P. Lenard, Ann. d. Phys. 85, 730. 1928.

us ihrer unmittelbaren Umgebung ist. Es wird hierdurch der weite mögliche Weg des theoretischen Eindringens gerechtfertigt, der on der Frage nach den Energieverhältnissen bei den Flammenorgängen ausgeht.

Für die Behandlung dieser Frage kann man thermodynamische Methoden versuchen, deren Verwendung durch die oben hervorgehobene Vahrscheinlichkeit des Auftretens von Gleichgewichtszuständen naheelegt wird. Die Elektronenbefreiung ist dann als Ergebnis einer „Gaseaktion" aufzufassen, bei der das Elektron die Rolle eines einatomigen Gases spielt, und als „Dissoziationswärme" (bezogen auf den einzelnen Elementarvorgang) erscheint die Ablösungsarbeit des Elektrons[1]) Trägerbildungsspannung). Ein quantitatives Eindringen in alle Einzelheiten der Verhältnisse in Flammen ist aber bei diesem mehr ummarischen Verfahren naturgemäß nicht zu erwarten.

24. Als gangbarster Weg zu diesem Ziele erscheint die Verbindung er kinetischen mit der energetischen Untersuchungsweise. Die Berücksichtigung der Tatsache, daß die Elektronenbefreiung einer betimmten Ablösungsarbeit bedarf, ermöglicht von vornherein eine Auswahl der für die Elektronenbefreiung überhaupt in Betracht kommenden Molekülstöße. Das Zusammentreffen eines Gasmoleküls mit einem nderen kann nur dann elektronenbefreiend wirken, wenn die Energie es einen mindestens die erforderliche Ablösungsenergie erreicht[2]), . h. wenn seine Geschwindigkeit zum mindesten gleich ist der Grenzeschwindigkeit der Trägerbildung für das zu erregende Molekül. Diese Erkenntnis genügt, um eine Reihe von Flammenerscheinungen ohne weiteres zu verstehen. Nach ihr ist der Elektronenaustritt aus einem tom oder Molekül um so eher zu erwarten, je kleiner dessen Trägerildungsspannung ist. Die große Emissivität der Alkalimetallatome nd die erheblich geringere Emissivität der Flammenmoleküle st dadurch erklärt. Die Häufigkeit der Elektronenbefreiung muß auch wachsen mit der Temperatur und zwar nicht so sehr wegen der Steigerung er Stoßzahl als wegen der Zunahme der molekularen Energie (vgl. Kap. VI, § 2).

Wenn die Elektronenbefreiung lediglich an die Voraussetzung geunden ist, daß an das erregte Atom eine ausreichende Energie überragen wird, so ist die Art der Übertragung bzw. die Herkunft der Energie ffenbar nur in sofern von Einfluß, als sie vielleicht den Wirkungsgrad er Prozesse bestimmen kann. Die Möglichkeit, daß verschiedene Ur-

---

[1]) MEGH NAD SAHA, ZS. f. Phys. 6, 40. 1921; A. A. NOYES und H. A. WILSON, strophys. Journ. 57, 20. 1923.

[2]) A. BECKER, Phys. ZS. 27, 745. 1926.

sachen, beispielsweise auch die Strahlung, für die Elektronenbefreiung in Betracht kommen können, ist jedenfalls zu berücksichtigen (vgl. **192**), wenn die Erfahrung auch keinen Zweifel darüber läßt, daß die Hauptwirkung im Gasraum von Salzflammen dem Zusammentreffen der Metallatome mit den Flammenmolekülen zukommt, wie wir es oben angenommen haben.

§ 6. Der Elektrodeneinfluß.

Die Erfahrung zeigt, daß der Einfluß der in eine Flamme eingeführten Elektroden auf die beobachtbare Erscheinung der Elektrizitätsleitung je nach der Temperatur und Oberflächenbeschaffenheit derselben ein sehr verschiedener sein kann und daß hierbei der Kathode weit überwiegende Bedeutung zukommt. Versucht man, diese Verhältnisse auf Grund der in den vorhergehenden Abschnitten zusammengefaßten Kenntnis zu klären, so muß vor allem zwischen kalten und glühenden Elektroden unterschieden werden.

25. Kalte Elektroden. — Das für die gegenwärtige Betrachtung wichtige Merkmal der kalten Elektroden besteht darin, daß sie selbst nicht Quelle von Elektrizitätsträgern sind. Da die Flamme auch in ihrer Umgebung gekühlt wird, so findet die gesamte Trägerbildung im wesentlichen in den nicht unmittelbar angrenzenden Teilen des Flammenvolums statt. Unterliegen die gebildeten Träger dem Einfluß eines elektrischen Feldes, so wandern sie gegen die Elektroden, die positiven Träger im allgemeinen mit kleinerer, die negativen (Elektronen) mit viel größerer Geschwindigkeit (**14**, **16**). Während die letzteren leicht aus der Flamme austreten können, häufen sich die positiven Träger in der Kathodennähe an und zwar um so mehr, je stärker der Übertritt derselben zur Kathode und damit ihre Entladung durch kältere Gasschichten behindert wird. Es tritt infolgedessen eine beträchtliche Verschiebung des elektrischen Feldes nach der Kathode hin ein, so daß der Spannungsabfall und daher der „Widerstand" auf der übrigen Strombahn stark verringert erscheint (vgl. Kap. III, § **3 c**).

26. Glühende Elektroden. — Sind die Gase in der unmittelbaren Umgebung der Elektroden so heiß, daß ein merklicher Teil der Molekülstöße gegen die Elektroden elektronenbefreiend wirken kann, so werden die Elektroden selbst zur Elektronenquelle. Gleichzeitig beginnt die aus dem thermischen Energieinhalt des festen Eltekrodenmaterials selbst gespeiste, von der Gasumgebung unabhängige Glühelektronenemission sich bemerkbar zu machen.

Der Einfluß beider Ursachen einer „Oberflächenwirkung" kann allerdings auch noch bei hohen Temperaturen gegenüber der Elektronen-

)efreiung im Flammenvolum, der „Volumwirkung“, zurücktreten, venn der Elektrodensubstanz eine erheblich größere Ablösungsarbeit :ukommt als den Metallatomen in der Flamme, wie dies bei reinen Schwermetallelektroden im allgemeinen der Fall ist. Ist dagegen die Ablösungsarbeit an den Elektroden klein — Salz- oder Oxydelektroden vgl. **103**) — so kann sich die Elektrodenwirkung in einer erheblichen Stromsteigerung bemerkbar machen.

Es kommen hierbei in der Hauptsache wieder nur die Vorgänge ın der Kathode in Betracht. Nur die an der negativen Elektrode ırregten Elektronen treten infolge der nur hier vorhandenen Beschleuıigung in die Flamme ein. Ihr Einfluß auf die Flammenleitung ist ein loppelter. Der unmittelbare Einfluß besteht in der Vermehrung der Anzahl der für den Stromtransport verfügbaren Elektronen. Wichtiger .ber ist der mittelbare Einfluß, der darin besteht, daß durch die aus ler Kathode austretenden Elektronen eine mehr oder weniger weit;ehende Neutralisation der positiven Trägerschicht stattfindet, so daß las Kathodengefälle, wie es die Erfahrung seit langem gezeigt hat (**7**), 'erringert, das Feld im Flammeninneren infolgedessen vermehrt wird ınd daher ein größerer Teil der im Volum erzeugten Träger zum Stromransport beitragen kann. Es ist also die Steigerung der Stromstärke ıu einem erheblichen Teil nicht etwa direkte Folge des Hinzukommens iner neuen Trägerquelle, da diese Steigerung außer durch Trägerıeubildung sehr wesentlich durch solche Träger erfolgt, die ohnedies ;ebildet wurden, die aber jetzt erst, der Rekombination im Flammennneren entzogen, sich am Elektrizitätstransport wirksam beteiligen :önnen (Einzelheiten siehe in dem späteren Kap. III, § **3**).

§ 7. Lichtemission.

Auf die aus den elektrischen Untersuchungen erkennbaren Zustandsvechsel der Metallatome in der Flamme weist auch die Beobachtung ler Lichtemission hin.

27a. Die Betrachtung des metallhaltigen Bogens[1]) mit einem)bjektivspektroskop hat zuerst gezeigt, daß die Bogenflammen aus nehreren sich gegenseitig einschließenden Hohlflammen bestehen, von lenen eine jede nur eine einzelne Serie des betreffenden Metalls emittiert.)ie Flamme der Hauptserie ist die äußerste, größte; bedeutend kleiner

[1]) P. LENARD, Ann. d. Phys. **11**, 636. 1903; L. PUCCIANTI, Nuov. Cim. (5) 4, 218. 1907; **19**, 397. 1910; J. KRAMSZTYK, Diss. Heidelberg 1914; Ann. d. 'hys. **48**, 375. 1915; A. HÖRNLE, Diss. Heidelberg 1920; Starks Jahrb. **18**, 97. 1921.

ist die Flamme der ersten Nebenserie und wieder bedeutend kleiner diejenige der zweiten Nebenserie. In manchen Fällen, insbesondere beim Natrium, waren außer diesen bekannten Serien noch eine weitere bis dahin unbekannte Serie eines noch kleineren Flammenbildes und noch andere neue Emissionen des Natriums wahrzunehmen.

Diese Beobachtung führt zu dem Schluß, daß jedes Metallatom im Bogen, während es die verschiedenen Flammenschichten passiert, offenbar eine Reihe verschiedener Zustände annimmt, deren mindestens so viele sind, als sein Spektrum Serien enthält. Diese Zustände können nicht etwa Folge der elektrischen Strömung im Bogen sein, sondern sie sind der schichtenweise verschiedenen Temperatur zuzuschreiben. Die Temperatur nimmt, wie unmittelbar beobachtbar ist, vom Saum gegen das Innere dauernd zu, so daß also die Hauptserie vom kältesten Teil emittiert wird und die Nebenserien der Reihe nach von heißeren Teilen.

Die ganz gleiche Erscheinung ist später beim elektrischen Funken zur Beobachtung gekommen[1]), der bei genügender Stromstärke ebenfalls aus einer Reihe einander umhüllender Mäntel mit getrennten Emissionen besteht.

27b. Für unsere gegenwärtigen Fragen besonders wichtig sind die Emissionsverhältnisse in der Bunsenflamme[2]). Die Beobachtung der Alkalimetallflammen zeigt:

Die Hauptserienlinien gehen sowohl vom Saum als vom Inneren der Flamme aus, am stärksten erscheinen sie im äußeren Flammenmantel (vgl. Fig. 2 unter II § 1a).

Die Nebenserienlinien und der kontinuierliche Grund sind an die gleichen Flammenstellen gebunden, und zwar fehlen beide im Saum vollständig, ebenso fehlen sie im allgemeinen im inneren Flammenmantel, während sie überwiegend und mit steigendem Atomgewicht des Alkalis in steigendem Maße im äußeren Flammenmantel erscheinen.

Eine so vollständige Trennung der verschiedenen Teile der Metallemission wie im Bogen oder Funken ist in der Bunsenflamme also nicht zu finden; aber es zeigen sich doch auch hier für die Emission mehr oder weniger bevorzugte Räume. Namentlich ist im Saum die Hauptserie für sich allein vorhanden ohne Nebenserien und ohne kontinuierlichen Grund. Diese beiden letzteren Emissionen hängen zusammen; der kontinuierliche Grund ist als das Resultat der Verbreiterung und Hofbildung der Nebenserienlinien anzusehen[2]).

---

[1]) P. Lenard und C. Ramsauer, Heidelb. Akad. A. 28, 17. 1910; J. Kramsztyk, a. a. O.

[2]) P. Lenard, Ann. d. Phys. 17, 197. 1905; Heidelb. Akad. A. 34, 17. 1911; 17, 45. 1914. F. Leder, Diss. Kiel 1906; Ann. d. Phys. 24, 305. 1907.

27c. Diese Beobachtungen der Emission lassen nun einen engen
usammenhang erkennen mit den elektrischen Wanderungserscheinungen
ı der Flamme, die in ganz analoger Weise auch im elektrischen Bogen
əobachtet werden können[1]). Während nämlich die elektrische Wande-
ıng der leuchtenden Dämpfe im elektrischen Feld gerade in denjenigen
eilen der Flamme auftritt, in denen die Nebenserien und der kontinuier-
ɔhe Grund bevorzugt emittiert werden, fehlt die Wanderung in dem
eil der Flamme (Saum) vollständig, der ausschließlich die Haupt-
ɪrie emittiert. Auch im elektrischen Bogen werden die Metalldämpfe
ır dort von den elektrischen Kräften ergriffen, wo sie die Nebenserien
nittieren, und zwar werden sie dann stets nach der negativen Seite
ɔführt, entsprechend positiver Ladung.

Die Verschiedenheiten der mit den verschiedenen Licht-
nissionen verbundenen Atomzustände erscheinen hier
ım ersten Male als solche elektrischer Art:

Als die Emissionszentren der Hauptserie werden die elektrisch
əutralen und jedenfalls gleichzeitig freien Metallatome an-
ɔzeigt, wie dies auch alle späteren Untersuchungen anderer Art nur
ɔstätigen konnten. Durch die elektrischen Untersuchungen der Flamme
ird dies namentlich insofern gestützt, als sich der neutrale Zustand
ɔr Metallatome viel häufiger findet als der positiv geladene (vgl. Tab. 30).
ɔllten die sehr wenigen positiven Metallatome die Emissionszentren
ɔr im allgemeinen intensivsten Serie sein, so müßte jedes einzelne von
nen außerordentlich intensiv leuchten, was aber an den aus dem
tensiven Flammenstreifen abgelenkten Trägern nicht zu erkennen ist.

Daß Emission der Nebenserien und elektrische Wanderung in der
amme untrennbar miteinander verknüpft gefunden werden, legte den
ɔhluß nahe, daß die Emissionszentren der Nebenserien positiv geladen
ien. Da aber gleichzeitig die Tatsache der ständigen Zustandswechsel
ʔischen geladenem und neutralem Atom festgestellt worden ist, so war
ɪr Schluß nicht zwingend. Es blieb die Möglichkeit, daß Nebenserien-
ıission und positive Ladung nicht gleichzeitige, sondern nacheinander
ɔrhandene Eigenschaften des Atoms sein könnten.

Spätere Untersuchungen[2]) haben in der Tat gezeigt, daß das Metall-
om während der Nebenserienemission ebenso wie bei der
nission der Hauptserie elektrisch neutral ist. Es bleibt dann die
ɔglichkeit, daß es vor der Emission positiv geladen ist und daß
ə Rückkehr eines Elektrons die Lichterregung besorgt (Rekombinations-

[1]) P. Lenard, Ann. d. Phys. 11, 636. 1903.

[2]) Vgl. N. Bohr, „Theory of spectra", Cambridge 1922; W. Wien, Ann. Phys. 69, 325. 1922; E. Rupp, Ann. d. Phys. 73, 1. 1923; 84, 154. 1927.

leuchten). Fände aber die Emission ausschließlich bei der Rückkehr der freien Elektronen zu den Metallatomen statt, so müßte die emittierte Lichtintensität proportional der Anzahl dieser Rückkehren (vgl. VI § **2**), d. h. proportional dem Quadrat der Metallkonzentration der Flamme sein, während (bei geringem Metallgehalt, wo von Absorption abgesehen werden kann) die Lichtintensität tatsächlich nur proportional der ersten Potenz derselben gefunden wird[1]). Es kann also nicht das gesamte Leuchten der Flamme als Rekombinationsleuchten angesehen werden[2]).

Als mögliche weitere Annahme für die Lichterregung bleibt diejenige, die nach dem Vorausgehenden (§ **5**) auch für die Elektronenerzeugung in Betracht kommt, daß die Erregung überwiegend durch die Zusammenstöße der Metallatome mit Flammenmolekülen erfolge. Die Zahl dieser Zusammenstöße reicht dazu vollkommen aus. Nach neuen Feststellungen[3]) emittiert ein Natriumatom in der Bunsenflamme (bei 1970° abs.) 250 Lichtquanten in der Sekunde, während die Zahl seiner Zusammenstöße mit den Flammenmolekülen etwa das Millionenfache davon beträgt, so daß nur etwa jeder millionte Zusammenstoß zur Lichtemission zu führen brauchte[4]) (vgl. auch **196**).

27d. Diese Erkenntnis führt auch bezüglich der Lichtemission auf Fragen der Energieverhältnisse. Ebenso wie die Abtrennung eines Elektrons aus dem Metallatom einer gewissen, im allgemeinen nur bei wenigen Zusammentreffen mit Gasmolekülen vorhandenen Mindestenergie verlangt, so kommt auch jeder Lichtemission eine bestimmte Erregungsenergie zu, und es muß daher eine große Zahl der stattfindenden Zusammenstöße aus Energiemangel unwirksam bleiben. Da die Trägerbildungsspannung als Maximalarbeit für die Erregung eines neutralen Atoms zur Lichtemission angesehen werden darf (vom Hochfrequenzspektrum abgesehen), so wird diejenige Lichtemission am ehesten örtlich an elektrische Wanderung geknüpft sein, die der größeren Erregungsenergie bedarf. Unter diesem Gesichtspunkt ist die durch die Beobachtung festgestellte Bindung sowohl der elektrischen Wanderungsfähigkeit als der Nebenserienemission an Stellen hoher Temperatur

---

[1]) M. Gouy, Ann. de chim. et phys. (5) 18, 5. 1879.

[2]) P. Lenard, Heidelb. Akad. A. 34, 19. 1911.

[3]) L. S. Ornstein und E. F. U. van der Held, Ann. d. Phys. 85, 953. 1928; vgl. auch bereits H. Zahn, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 1203. 1913. Zur Frage der Lichtemission siehe auch A. Becker, Starks Jahrb. 13, 230. 1916.

[4]) P. Lenard, Über Elektronen und Metallatome in Flammen, Heidelb. Akad. A. 17. 52. 1914.

verständlich. Diese Beobachtung muß umgekehrt als erster grundlegender Hinweis auf die Wege gewertet werden, auf denen viel später tieferes Eindringen in die Einzelheiten des Emissionsvorganges versucht und erzielt worden ist.

Zweites Kapitel.

Allgemeines. Flammenkonstanten.

Wir gehen hier kurz auf die allgemeinen Eigenschaften der Flammen, die allgemeine Technik der Flammenuntersuchung und die quantitative Bestimmung derjenigen physikalischen Faktoren (Flammenkonstanten) ein, deren Kenntnis für die quantitative und teilweise auch für die rein qualitative Verfolgung der Flammenerscheinungen unentbehrlich ist.

§ 1. Chemische Verhältnisse.

a) Die Bunsenflamme.

Die große Mehrzahl aller Untersuchungen der Flammenleitung bezieht sich auf die Bunsenflamme, d. i. die mit einer Luftzumischung brennende Leuchtgasflamme.

28. Die räumlichen Teile der Flamme. Die Bunsenflamme besteht aus mehreren, infolge der Verschiedenheit des chemischen Vorgangs gegeneinander deutlich abgegrenzten Räumen, die wir als Innenkegel, inneren Flammenmantel, äußeren Flammenmantel und Saum bezeichnen (vgl. Fig. 2a und b).

a) Der Innenkegel oder blaue Konus C ist eine sehr dünne grünlich blaue Zone, der einzige Teil der Flamme, welcher schon ohne Metallgehalt ein charakteristisches Spektrum im sichtbaren Gebiet liefert (das bekannte Kohlebandenspektrum), während alle anderen Räume der metallfreien Flamme nur sehr matte, kontinuierlich verbreitete spektrale Erhellung geben. Dieser Innenkegel stellt eine stehende Explosion dar, deren Ort durch die Bedingung bestimmt ist, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung der Normalkomponente der Zuströmungsgeschwindigkeit des explosiblen Gasgemisches entgegengesetzt gleich ist.

b) Der innere Flammenmantel M_2 stellt eine Zwischenzone dar, in welcher keine Verbrennung stattfindet.

c) Der äußere Flammenmantel oder Außenkegel M_1 stellt eine zweite Verbrennungszone dar, deren Lage der Bedingung gehorcht,

daß der in der Zeiteinheit von außen zutretende Luftsauerstoff gerade ausreicht, um die in der gleichen Zeit aus dem Zwischengebiet zuströmenden brennbaren Gase vollständig in Wasserdampf und Kohlensäure überzuführen. Solange die Menge der künstlich zugeführten Luft nicht so groß ist, daß sie allein zur vollständigen Verbrennung des Leuchtgases ausreicht, solange also der Außenkegel deutlich ausgeprägt ist, ist er die heißeste, der Innenkegel die kälteste Flammenschicht, und die Temperatur fällt kontinuierlich im inneren Flammenmantel vom höheren auf den tieferen Wert (näheres über die Temperaturverhältnisse siehe § 4).

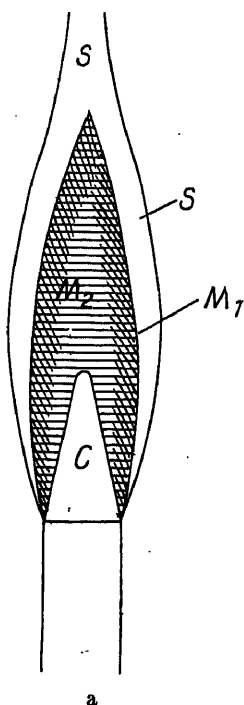



Fig. 2. Bunsenflamme.

d) Der Saum S bezeichnet dasjenige, äußerste Flammengebiet, in dem keine Verbrennung mehr stattfindet, die Temperatur aber noch so hoch ist, daß ein sichtbares Leuchten bestehen bleibt. Es ist hier ein Überschuß von Sauerstoff vorhanden, der infolge der hohen Temperatur noch stark reaktionsfähig ist.

29. Die Gaszusammensetzung. — Die ungefähre Zusammensetzung des Leuchtgases (etwa der Dichte 0,35 bezogen auf Luft, entsprechend) und die zur vollständigen Verbrennung erforderliche Sauerstoff- bzw. Luftmenge ist in Volumteilen die folgende:

55 Vol.	Wasserstoff	verbrauchen	27,5	Vol.	Sauerstoff
30 „	Methan	„	60	„	„
10 „	Kohlenoxyd	„	5	„	„
5 „	Äthylen[1])	„	15	„	„
100 Vol.	Leuchtgas	verbrauchen	107,5	Vol.	Sauerstoff
		entsprechend	512	Vol.	Luft.

Die Form der Flamme, d. h. die Größe ihrer einzelnen Teile, hängt nun wesentlich davon ab, welcher Bruchteil dieser zur vollständigen

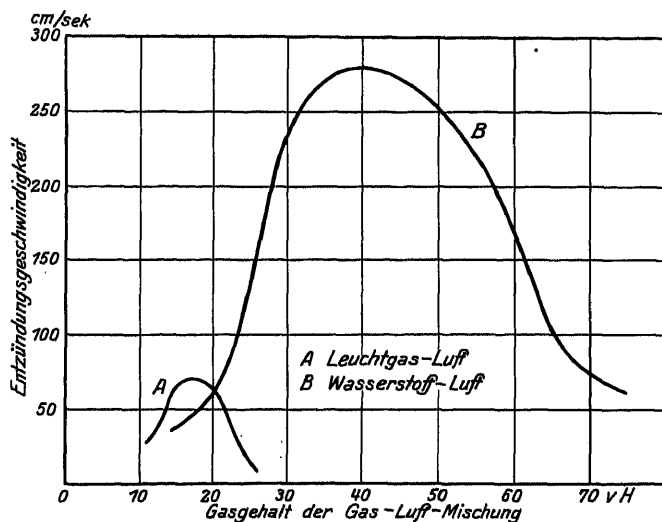



Fig. 3. Entzündungsgeschwindigkeiten.

Verbrennung erforderlichen Luftmenge dem Leuchtgas vor der Verbrennung zugemischt wird:

Von der Zusammensetzung des Mischgases hängt sehr wesentlich die Entzündungsgeschwindigkeit ab. Es wird dies durch die Kurve A der Fig. 3 veranschaulicht[2]). Die Abszisse gibt den relativen Gehalt des Mischgases an Leuchtgas (Volumteile Leuchtgas in 100 Volumteilen Mischgas), die Ordinate gibt die zugehörige Entzündungsgeschwindigkeit in cm/sek. Dieselbe beträgt bei einem Leuchtgasgehalt von 10 v. H. etwa 25 cm/sek., steigt dann mit zunehmender Leuchtgasmenge auf ein bei etwa 17 v. H. liegendes Maximum und fällt dann verhältnismäßig rasch auf kleine Werte herab.

[1]) Es sind unter dieser Bezeichnung gleichzeitig alle dem Leuchtgas in geringer Menge beigefügten schwereren Kohlenwasserstoffe zusammengefaßt.

[2]) Aus W. Michelson, Ann. d. Phys. u. Chem. 37, 1. 1889. Bezüglich der Kurve B siehe den folgenden Abschnitt 81.

Da die Gesamtfläche und damit für jeden Brenner auch die Höhe des Innenkegels durch die Ausströmungensgeschwindigkeit des Mischgases und durch seine Entzündungsgeschwindigkeit festgelegt ist (vgl. **28** u. **61**), so muß bei konstant gehaltener Ausströmungsgeschwindigkeit die Konushöhe abnehmen, wenn die Entzündungsgeschwindigkeit wächst. Die Ausströmungsgeschwindigkeit selbst ist dabei an gewisse

a b

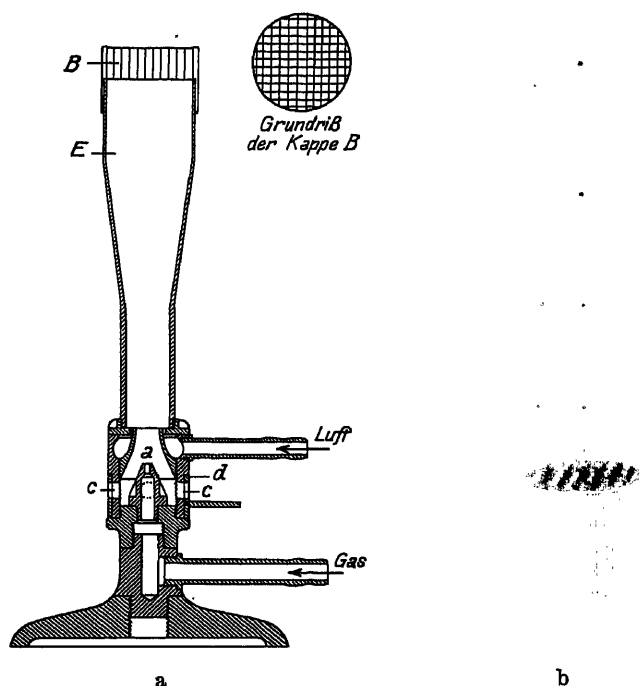



Fig. 4. Bau und Flamme des Rostbrenners.

Grenzen gebunden, wenn ein Zurückschlagen der Flamme verhindert bleiben soll.

Der Zahlenvergleich zeigt, daß das Maximum der Entzündungsgeschwindigkeit etwa zusammenfällt mit derjenigen Gasmischung, für welche der Luftgehalt gerade zu vollständiger Verbrennung ausreichte. Es würde in diesem Fall der Innen- und Außenkegel zusammenfallen und die Flamme wegen des Fehlens des in sich einigermaßen homogenen Zwischengebietes zu elektrischen Messungen wenig geeignet sein. Eine günstige, ruhig brennende Flamme wird mit einem Mischgas von etwa 30 v. H. Leuchtgasgehalt erzielt, dessen Dichte etwa 0,80 beträgt,

und das also 45 v. H. der zu vollständiger Verbrennung nötigen Luftmenge enthält.

Die aus der Verbrennungszone des blauen Konus in den inneren Flammenmantel eintretenden Gase sind eine Mischung des eingeführten Luftstickstoffs mit den vier Gasen Kohlensäure, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Wasserdampf in demjenigen Konzentrationsverhältnis, wie es dem thermischen Wassergasgleichgewicht bei der Temperatur der Verbrennungszone entspricht. Die Zwischenzone besteht also aus mit Stickstoff verdünntem Wassergas. Sie ist zwar nicht im thermodynamischen, aber im chemisch analytischen Sinne sauerstoffrei.

Die vollständige Verbrennung findet im äußeren Flammenmantel statt. Es tritt hier im oben erwähnten Beispielsfall 55 v. H. der im Ganzen erforderlichen Luftmenge von Außen her in die Flamme ein. Je größer dieser erforderliche Restbetrag ist, desto größer muß die Oberfläche der Flamme werden, um dieser Luftmenge den Eintritt durch Diffusion zu ermöglichen.

30. Eine für die elektrischen Untersuchungen besonders vorteilhafte Flamme ist diejenige des Rost-Brenners (Fig. 4), wie er gelegentlich schon früh[1]) benutzt und neuerdings als Meker-Brenner käuflich geworden ist. Die Brenneröffnung ist hier in eine größere Zahl kleiner Kanäle abgeteilt (Fig. 4a), wodurch eine Teilung des blauen Konus in eine entsprechende Anzahl sehr kleiner, über den Kanalöffnungen sich ausbildender Innenkegel erfolgt, so daß die ganze Verbrennungszone sich kaum merklich über die Brenneröffnung erhebt. Die ganze Flamme wird dann in der Hauptsache aus dem in sich weitgehend homogenen inneren Flammenmantel gebildet, dem sich der schmale äußere Flammenmantel nahe an der Flammengrenze überlagert. Es steht damit der Untersuchung ein durch die Homogenität seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften ausgezeichnetes Flammenvolum zur Verfügung, das bei geeigneter Wahl des Brenners auf erhebliche Größe gebracht werden kann.

b) Die Wasserstoffflamme.

31. Wasserstoff kann ebenso wie Leuchtgas über dem Bunsenbrenner gebrannt werden. Da aber die Entzündungsgeschwindigkeiten hier im allgemeinen erheblich größere sind, so sind meist große Gasgeschwindigkeiten erforderlich, was zur Verwendung verhältnismäßig schmaler Brenneröffnungen nötigt.

---

[1]) Vgl. z. B. Gouy, Ann. de Chim. et Phys. (5) 18, Taf. I Fig. 5, 1879.

Den Gang der Entzündungsgeschwindigkeit mit dem Mischungsverhältnis eines Wasserstoff-Luftgemisches zeigt die Kurve B der Fig. 3. Das Maximum der Kurve fällt hier nicht mit demjenigen Gemisch zusammen, in welchem Wasserstoff und Sauerstoff in äquivalenten Mengen enthalten sind (29 v. H.), sondern es ist erheblich in der Richtung größeren Wasserstoffgehaltes verschoben.

Das allgemeine Verhalten der Flamme ist demjenigen bei Leuchtgas analog, nur ist die Verbrennungsfläche des Innenkegels und auch die des Außenkegels viel zugespitzter.

Größeren Schwierigkeiten begegnet die Untersuchung der Wasserstoff-Sauerstofflamme infolge der hohen Flammengeschwindigkeit und Temperatur.

c) Die Alkoholflamme.

32. Die Alkoholflamme hat bei den älteren Flammenuntersuchungen umfangreiche Verwendung gefunden. Während sie hierbei meist ohne künstliche Luftzumischung benutzt wurde, kommt für die neueren Beobachtungen überwiegend eine Mischung von Alkoholdampf mit Luft als „Frischgas“ in Betracht.

Zur Herstellung eines konstanten Alkoholdampfstromes ist folgende Anordnung geeignet[1]: In einen mit flüssigem Alkohol beschickten, bis auf eine Zu- und Ableitungsröhre geschlossenen Behälter ist eine elektrische Heizanordnung eingebaut, die als Schwimmer ausgebildet ist, so daß die Berührungsfläche der Heizung mit der Flüssigkeit dauernd unverändert bleibt, auch wenn die Flüssigkeitsmenge infolge des Verbrauchs sich ändert. Zur Verhinderung eines Siedeverzuges wird ständig ein schwacher Luftstrom durch den Alkohol hindurchgeleitet, der zusammen mit dem erzeugten Dampf zum Brenner weitergeleitet wird.

d) Andere Flammen.

33. Unschwer herstellbar ist die Äther- und auch die Schwefelkohlenstofflamme. Eine brennbare Mischung mit Luft kann hier ohne weiteres dadurch erhalten werden, daß man einen passenden Luftstrom durch einen Behälter hindurchleitet, in welchem die betreffenden Flüssigkeiten mit großer Oberfläche bei gewöhnlicher oder nur wenig über die Umgebungstemperatur gesteigerter Temperatur verdampfen. Wegen der verhältnismäßig niederen Siedepunkte dieser Stoffe (34,5° bzw. 46,2°) tritt die erforderliche Dampfkonzentration leicht auf. Es ist nur dafür zu sorgen, daß die verbrauchte Verdampfungs-

[1]) E. Zachmann, Heidelb. Diss. 1923.

wärme (90 bzw. 85 grcal/gr) von Außen nachgeliefert wird, die Temperatur also konstant bleibt.

34. Der Leuchtgasflamme äußerlich ähnlich ist diejenige des Kohlenoxydes. In Mischungen mit Luft treten Entzündungsgeschwindigkeiten von gleicher Größenordnung wie beim Leuchtgas auf. In Mischungen mit Sauerstoff, die hohe Flammentemperaturen liefern (vgl. **52**), fällt die für ein weites Bereich festgestellte geringe Abhängigkeit der Entzündungsgeschwindigkeit und damit der Flammenform vom Mischungsverhältnis auf[1]).

Ein Unterschied gegenüber der Leuchtgasflamme liegt darin, daß die Flamme des Kohlenoxydes wasserstoffrei und daher „trocken" ist. Sie hat diese Eigenschaft mit der ebenfalls in Benutzung gekommenen Cyanflamme gemein (vgl. Kap. III, § 7).

35. Zu erwähnen ist hier noch die Chlorflamme, deren elektrische (und optische) Untersuchung wertvolle Hinweise auf die Flammenvorgänge zu liefern vermag (vgl. Kap. III § 7). Der Einfluß des Chlors kann schon in der Weise erkannt werden, daß man Chlor oder Chloroform in steigenden Mengen etwa der metallhaltigen Bunsenflamme zuführt[2]). Für die reine Chlorflamme kommt die Mischung mit Wasserstoff als Frischgas in Betracht. Man kann auch eine Chlorwasserstoffflamme durch Zusammenführen der beiden getrennten Einzelgase im Gebläsebrenner herstellen[3]). Diese Flamme ist nahe farblos, solange der Chlorstrom gerade nur zur Verbrennung des Wasserstoffes ausreicht. Mit einem Überschuß von Chlor tritt ein schwaches, von rot bis grün reichendes kontinuierliches Spektrum auf. Die Temperatur der HCl-Flamme entspricht etwa der Durchschnittstemperatur der gewöhnlichen Bunsenflamme.

§ 2. Der Metallgehalt der Flamme.

a) Einführungsweise des Metalls.

36. Die ursprüngliche Methode, eine Flamme mit Metall zu beschicken, bestand in der Einführung einer Salzperle, bei deren Verdampfung das Metall infolge thermischer Dissoziation bzw. chemischer Reduktion (**18**) im Flammenvolumen in Freiheit gesetzt wird. Diese Methode ist vorteilhaft, wenn die Vorgänge an ausgewählten Flammenstellen untersucht werden sollen. Sie ist namentlich in der „Methode der Flammenstreifen" zu wichtiger Anwendung gekommen[4]).

[1]) W. Michelson, Ann. d. Phys. u. Chem. **37**, 19. 1889.
[2]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **17**, 239. 1905.
[3]) Vgl. C. Fredenhagen, Ann. d. Phys. **20**, 144. 1906.
[4]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **9**, 642. 1902.

37. Handelt es sich darum, ein größeres Flammenvolum mit einer während längerer Versuchsdauer konstant bleibenden Metallkonzentration zu versehen, so muß das Salz in feiner, gleichmäßiger Zumischung zum Frischgas der Flamme zugeführt werden. Es ist dies die Methode der Salzzerstäubung[1]), für deren Anwendung zahlreiche Zerstäuberanordnungen ersonnen worden sind.

38. Die älteste, auch von späteren Beobachtern häufig benutzte Anordnung zeigt Fig. 5[2]). Ein Glaskolben K enthält eine Salzlösung S, die mit Hilfe eines seitlich eingesetzten Zerstäubers Z in dem Kolben zerblasen wird. Die größeren Tröpfchen werden in K und in einer aufgesetzten Glaskugel G zurückgehalten, während der feine Flüssigkeitsstaub von der durch E eintretenden und bei A austretenden Gebläseluft dem Brenner zugeführt wird.

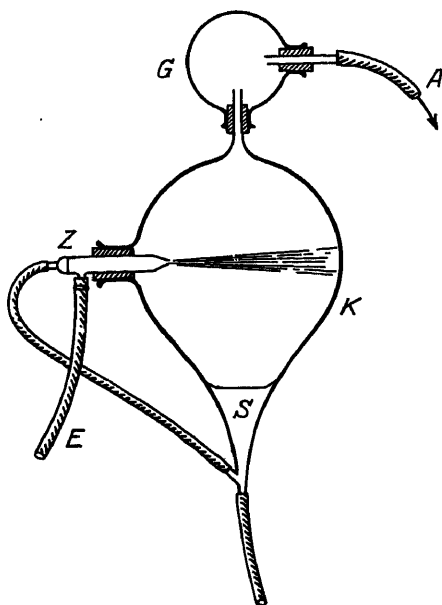



Fig. 5. Zerstäuber (nach Gouy).

39. Eine kleinere Ausführungsform eines Zerstäubers zeigt Fig. 6[3]). Die durch m eintretende Gebläseluft verläßt das weite Rohr l durch eine feine Sprühöffnung O von 1,5 mm Durchmesser. In diese ragt die feine Spitze einer engeren Röhre f hinein, durch welche die aus einem Behälter A angesaugte Salzlösung zugeführt wird. Die in der Vorlage v sich abscheidenden größeren Tröpfchen werden durch das Rückflußrohr n zum Behälter A zurückgeführt. Ein Ansatzrohr an v führt die mit Flüssigkeitsstaub beladene Luft zum Brenner.

40. Um völlig reine Versuchsbedingungen zu haben, und um die entnommene Salzmenge quantitativ bestimmen zu können (vgl. § **2, b**), ist es wünschenswert, daß der Zerstäuber möglichst ganz aus Glas und aus einem Stück besteht, wie dies durch Fig. 7 veranschaulicht

[1]) M. Gouy, Ann. de Chim. et Phys. (5) **18**, 5. 1879.

[2]) Aus M. Gouy, a. a. O., Taf. I, Fig. 2.

[3]) Aus S. Arrhenius, Ann. d. Phys. u. Chem. **42**, 21. 1891. Eine im Prinzip ähnliche Anordnung siehe bei A. Smithells, H. M. Dawson und H. A. Wilson, Phil. Trans. A. **193**, 94. 1900.

rd[1]). Die zu zerstäubende Salzlösung S füllt die untere Ausbauchung s Gefäßes bis zum Fuß des mit einer kleinen Seitenöffnung versehenen eigröhrchens v_1. Die durch die feine Öffnung der Röhre v_2 eintretende

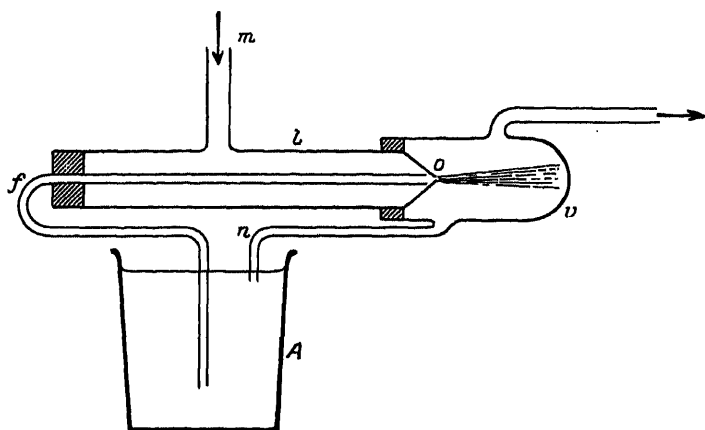



Fig. 6. Zerstäuber (nach ARRHENIUS).

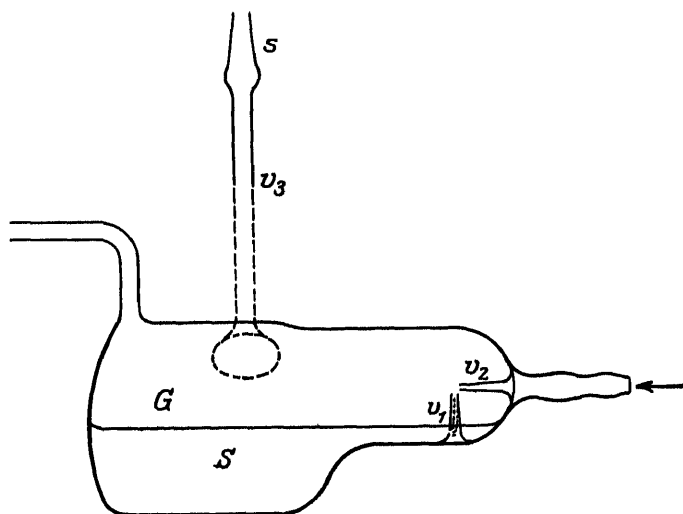



Fig. 7. Zerstäuber für geringen Gebläsedruck.

ruckluft hebt die Flüssigkeit in v_1 und zerstäubt sie im Gefäß G. urch die gebogene Röhre v_3, in welcher die größeren Tröpfchen an ie Wand geworfen und wieder gesammelt werden, strömt die salz-

[1]) E. ZACHMANN, Heidelb. Diss. 1923; Ann. d. Phys. 74, 461. 1924.

haltige Luft zum Brenner. Dieser wird unmittelbar mit Hilfe eines Schliffes auf den Oberteil s von v_3 aufgesetzt, so daß alle Flüssigkeit, die den Zerstäuber verläßt, notwendig in die Flamme kommen muß und nicht teilweise in Zwischenstücken verloren gehen kann.

Einen ähnlichen Zerstäuber zeigt Fig. 8[1]). Die Salzlösung S wird durch Druckluft, die durch die Röhre A eintritt, in den Raum C zerstäubt. Durch B wird gleichzeitig Leuchtgas eingeleitet, das zusammen mit der salzhaltigen Luft bei E in den aufgesetzten Brenner eintritt.

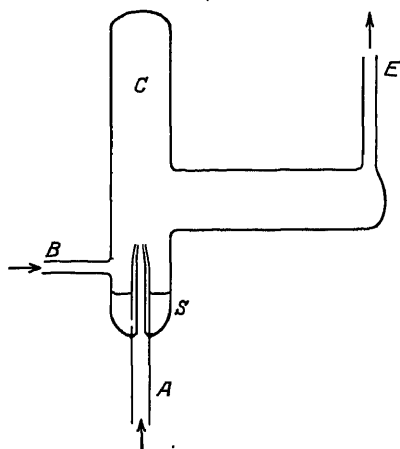



Fig. 8.
Zerstäuber (nach ORNSTEIN u. HELD).

41. Um die Verwendung eines verhältnismäßig großen Luftdruckes, wie er für die genannten Gebläsezerstäuber meist erforderlich ist, umgehen zu können, sind gelegentlich auch andere Zerstäubungsarten versucht worden, die aber gegenüber der größeren Einfachheit und Zuverlässigkeit der Druckluftzerstäubung an Bedeutung zurücktreten. Es möge hier nur der Zentrifugalzerstäuber[2]) erwähnt werden. Die zu zerstäubende Flüssigkeit tröpft in einem abgeschlossenen Gefäß auf eine mittels eines Elektromotors in rasche Umdrehungen versetzte Scheibe. Durch die Zentrifugalkraft wird die auf der Scheibe befindliche Flüssigkeit vom Rande abgeschleudert und in Nebel verwandelt, der entweder durch einen Luftstrom oder durch den Leuchtgasstrom zum Brenner geführt wird.

b) Bestimmung der Metallkonzentration der Flamme.

Die Ermittlung der Metallkonzentration einer Flamme, die für viele quantitative Untersuchungen unerläßlich ist, kann sich entweder auf die Bestimmung der eingeführten Salzmenge und des von ihr erfüllten Volums oder auf die Messung der Intensität der auftretenden Flammenfärbung stützen.

---

[1]) L. S. ORNSTEIN und E. F. U. VAN DER HELD, Ann. d. Phys. **85**, 955. 1928.

[2]) E. BECKMANN und P. WAENTIG, ZS. f. phys. Chem. **68**, 396. 1910, woselbst auch einige andere Anordnungen zu ersehen sind.

:2. Wird das Metall der Flamme mit Hilfe einer Salzperle zuge-
rt, so kann die eintretende Menge leicht aus dem mit empfindlicher
ge feststellbaren Gewichtsverlust der Perle hergeleitet werden.
aber die Konzentration in diesem Versuchsfall mit dem Flammenort
rk veränderlich ist, so kommt ihrer zahlenmäßigen Festsetzung nur
m Bedeutung zu, wenn die Ermittlung der Konzentrations-
rteilung Zweck der Untersuchung ist (vgl. Kap. V), oder wenn
sich um größenordnungsmäßige Angaben für solche Flammenstellen
ndelt, wo sich infolge der Diffusion eine nahe homogene Konzentration
gestellt hat[1]).

13. Wird das Salz durch Zerstäubung einer Lösung eingeführt,
kann die in bestimmter Zeit in die Flamme gelangende Metallmenge
s dem Gewichtsverlust des Zerstäubers ermittelt werden, falls dieser
en hierfür geeigneten Bau besitzt (vgl. **40**), und falls die Salzkonzen-
ntration der Lösung bekannt ist. Bei Konstanthaltung der Zer-
ubungsweise und der übrigen Versuchsanordnung ist die in der Zeit-
heit vom Zerstäuber gelieferte Salzmenge der Lösungskonzentration
oportional, so daß man dann einfach aus der Kenntnis der letzteren
f den Salzgehalt der Flamme schließen kann, wenn einmal eine abso-
e Bestimmung der fortgeführten Lösungsmenge ausgeführt worden ist.
Ist eine Wägung des Zerstäubers nicht leicht durchführbar, oder ist
nicht sichergestellt, daß die aus dem Zerstäuber austretende Salz-
nge restlos in die Flamme gelangt, so muß die aus der Brenneröffnung
stretende Salzmenge durch besondere Messung bestimmt werden.
n kann hierzu beispielsweise das salzhaltige Gas durch eine Ozon-
re hindurchleiten[2]), in welcher das Salz zurückgehalten wird, oder
n leitet es durch eine mit nassen Glasperlen beschickte Wasch-
sche[3]). Da es sich bei diesen Bestimmungen meist um sehr geringe
lzmengen handelt (vgl. **45**), so ist ein sicheres Ergebnis nur bei sehr
rgfältiger Durchführung derselben zu erwarten.

44. Die Größe des eine bestimmte Salzmenge aufnehmenden
ammenvolums hat man in älteren Untersuchungen aus der bei
r Verbrennung erfolgenden Volumvergrößerung herzu-
ten versucht, welche man für das Mischgas unter Berücksichtigung
r chemischen Verhältnisse (Kap. II § 1) und der auftretenden Tem-
ratur berechnet[4]).

---

[1]) Vgl. S. Arrhenius, Ann. d. Phys. u. Chem. **42**, 23. 1891.
[2]) E. Beckmann und P. Waentig, ZS. f. phys. Chem. **68**, 419. 1910.
[3]) E. Beckmann und H. Lindner, ZS. f. phys. Chem. **82**, 654. 1913.
[4]) S. Arrhenius, Ann. d. Phys. u. Chem. **42**, 24. 1891.

Ein genaueres Verfahren ist das bei neueren Messungen benutzte, das sich auf die Bestimmung des Flammenquerschnittes und der Flammengeschwindigkeit (vgl. § 5) an der jeweiligen Beobachtungsstelle stützt.

45. Einen ungefähren Einblick in die quantitativen Verhältnisse möge folgendes Zahlenbeispiel geben[1]:

Die bei einem Druck von rund 100 cm Wassersäule vom Zerstäuber gelieferte Lösungsmenge sei 2,0 mm³/sek. Dies entspricht, falls der Zerstäuber eine Normallösung eines Natriumsalzes enthält, einer Natriummenge von

$$\frac{23 \cdot 2{,}0}{1000^3} = 46 \cdot 10^{-6} \text{ g/sek.}$$

Ist der Flammenquerschnitt an der Beobachtungsstelle, gemessen nach den sichtbaren Grenzen, $1{,}5 \cdot 4{,}5$ cm², die Flammengeschwindigkeit daselbst rund 300 cm/sek., so beträgt das Flammenvolum, das die obige Natriummenge aufgenommen hat, $6{,}75 \cdot 300 = 2025$ cm³.

Die Metallkonzentration in der Flamme ist demnach $2{,}27 \cdot 10^{-8}$ g/ccm. Mit dem Gewicht des Wasserstoffatoms $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ gr berechnet sich hieraus die Natrium-Atom-Konzentration der Flamme zu $5{,}94 \cdot 10^{14}$ Atome/cm³.

46. Die Konzentrationsbestimmung aus der Intensität der auftretenden Flammenfärbung stützt sich auf die früh erkannte Tatsache[2], daß die Helligkeit der Flamme bei sehr kleinen Metalldampfmengen diesen selbst, bei nicht zu geringer Dampfmenge aber der Quadratwurzel aus derselben proportional ist. Handelt es sich nur um relative Konzentrationsangaben, so genügt also die photometrische Messung der Helligkeit des dem Versuch unterworfenen Flammenvolums. Eine absolute Bestimmung setzt eine Eichung der jeweils benutzten Flamme mit einer der oben genannten absoluten Methoden voraus.

Welche Metallkonzentrationen in der gewöhnlichen Bunsenflamme größenordnungsmäßig vorhanden sein müssen, um eine gerade noch gut merkbare Flammenfärbung zu geben, zeigt Tab. 1[3].

---

[1] Nach E. Zachmann, Ann. d. Phys. **74**, 492. 1924.

[2] M. Gouy, a. a. O. Vgl. auch H. Zahn, Diss. München 1901; E. Beckmann und H. Lindner, ZS. f. phys. Chem. **82**, 641. 1913; R. Ladenburg und F. Reiche, Ann. d. Phys. **42**, 188. 1913; G. L. Locher, Phys. Rev. (2) **31**. 466. 1928.

[3] Nach G. Kirchhoff und R. Bunsen, Pogg. Ann. **110**, 161. 1860; **113**, 337. 1861. Lamy, ZS. f. analyt. Chem. **1**, 481. E. Asselmann, Ann. d. Phys. **19**, 981. 1906. G. Ebert, Diss. Heidelb. 1911. E. Wilckens, Diss. Heidelb. 1916. Zu beachten ist, daß die Helligkeit außer von der Metallkonzentration auch von der Temperatur abhängt; eine Verallgemeinerung dieser Angaben auf andere Flammen ist daher nicht möglich; vgl. z. B. E. Cappel, Pogg. Ann. **139**, 628. 1870.

Tabelle 1.

Metallkonzentration an der Sichtbarkeitsgrenze.

Metall	gr/cm³	Atome/cm³
Lithium	$4 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{11}$
Natrium	$7{,}5 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{9}$
Kalium	$7 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{13}$
Rubidium	$3 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{13}$
Caesium	$8 \cdot 10^{-10}$	$3{,}5 \cdot 10^{12}$
Thallium		$1 \cdot 10^{12}$
Strontium		$2 \cdot 10^{12}$

§ 3. Allgemeine Versuchsanordnung.

[andelt es sich darum, eine Flamme unter streng konstanten und
ɜrzeit reproduzierbaren Bedingungen zu untersuchen, so bedarf
iner Reihe von Hilfsmitteln zur Erzeugung, Regelung und ständigen

Fig. 9. Versuchsanordnung (schematisch).

ntrolle der Flamme. Die im allgemeinen für quantitative Unter-
hungen der Leuchtgasflamme in Betracht kommende Versuchs-
rdnung wird schematisch durch Fig. 9 veranschaulicht.
7. Das der Leitung entnommene Leuchtgas tritt zunächst zum
ɜck der Abdämpfung unregelmäßiger Druckschwankungen in ein

großes Gasometer G_1 ein, das zur groben Druckregulierung mit einem gewöhnlichen Wassermanometer versehen ist. Um von der Gasleitung vollständig unabhängig zu sein, bestände die Möglichkeit, komprimiertes Gas einem Vorratskessel zu entnehmen. Von hier strömt das Gas über eine Regulierhahnanordnung H, die zur Ermöglichung einer feinen Regulierung am besten aus mehreren nebeneinander geschalteten Zweigen besteht. Hierauf folgt ein Gasmengenmesser (etwa ein Rotameter) oder ein empfindliches Manometer M_1. Als solches kann ein Wassermanometer mit Lichtzeigerablesung benutzt werden[1]). Die Hebung oder Senkung der Wasseroberfläche wird dabei durch eine kleine, auf ihr schwimmende Korkscheibe mittels Faden und Rolle auf einen an der Axe der letzteren befestigten Hohlspiegel übertragen, der das Bild etwa eines Glühlampenfadens auf eine in größerer Entfernung aufgestellte Skala entwirft. Es ist im allgemeinen erforderlich, die Druckmessung auf mindestens 1 v. H. sicherzustellen. In dem angeschlossenen Gefäß B von einigen Litern Inhalt kann eine teilweise Vermischung des Leuchtgases mit von I kommender Luft vorgenommen werden. Es ist dies insofern von Vorteil, als dann geringe Unregelmäßigkeiten im Zerstäuber einen weniger störenden Einfluß auf die endgültige Gaszusammensetzung ausüben. Von B gelangt das Mischgas über ein feinmaschiges Metallnetzfilter N, das als Sicherung gegen ein Zurückschlagen der Flamme eingebaut ist, entweder direkt (Rohransatz R_2) oder über den Zerstäuber Z zum Brenner.

48. Die erforderliche Luft kann beispielsweise einem Wassergebläse oder einer Druckpumpe entnommen werden. Zur Ausschaltung von Druckschwankungen läßt man mit Vorteil, wenn möglich, einen Teil der Luft über ein Wasserventil V absprudeln, während der übrige Teil unter dem durch die Höhe der Wassersäule des Ventils festgelegten Druck in einem Windkessel G_2 gesammelt wird. Von hier kommt die Luft über den Gasmengenmesser bzw. das Manometer M_2 zur Zweigstelle T. Hier kann ein Teil der Luft über den Regulierhahn I nach B, der größere Teil über den Hahn II zum Zerstäuber Z geleitet werden, von wo sie durch R_1 zum Brenner gelangt.

49. Der Brenner besteht im allgemeinen aus einer kurzen, auf eine kleine Gaskammer aufgesetzten Röhre, welche den für den jeweiligen Versuch gewählten Brenneraufsatz trägt. Wird die endgültige Gasmischung außerhalb des Brenners hergestellt, so genügt eine einzige Zuführung zur Gaskammer desselben. Soll dagegen die Gasmischung erst innerhalb des Brenners erfolgen, so sind zwei getrennte

[1]) E. Zachmann, Ann. d. Phys. 74, 466. 1924.

Tabelle 1.

Metallkonzentration an der Sichtbarkeitsgrenze.

Metall	gr/cm³	Atome/cm³
Lithium	$4 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{11}$
Natrium	$7{,}5 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{9}$
Kalium	$7 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{13}$
Rubidium	$3 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{13}$
Caesium	$8 \cdot 10^{-10}$	$3{,}5 \cdot 10^{12}$
Thallium		$1 \cdot 10^{12}$
Strontium		$2 \cdot 10^{12}$

§ 3. Allgemeine Versuchsanordnung.

Handelt es sich darum, eine Flamme unter streng konstanten und jederzeit reproduzierbaren Bedingungen zu untersuchen, so bedarf es einer Reihe von Hilfsmitteln zur Erzeugung, Regelung und ständigen

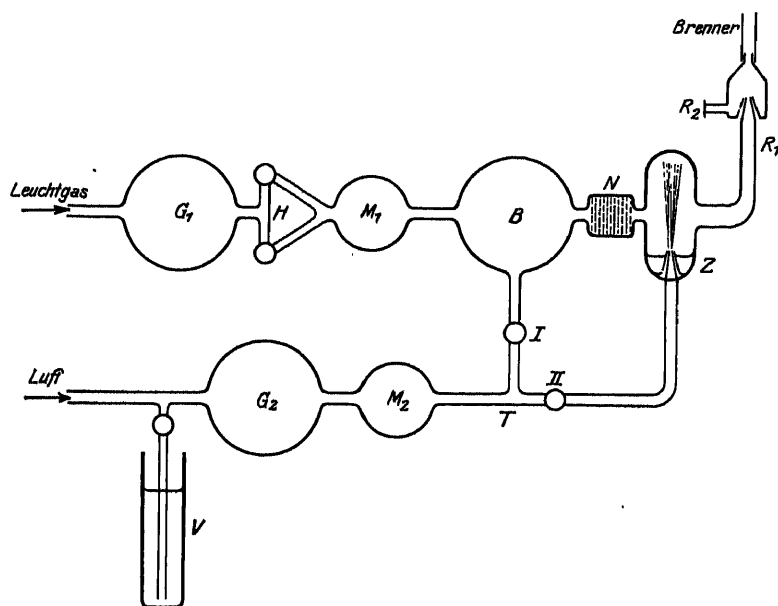
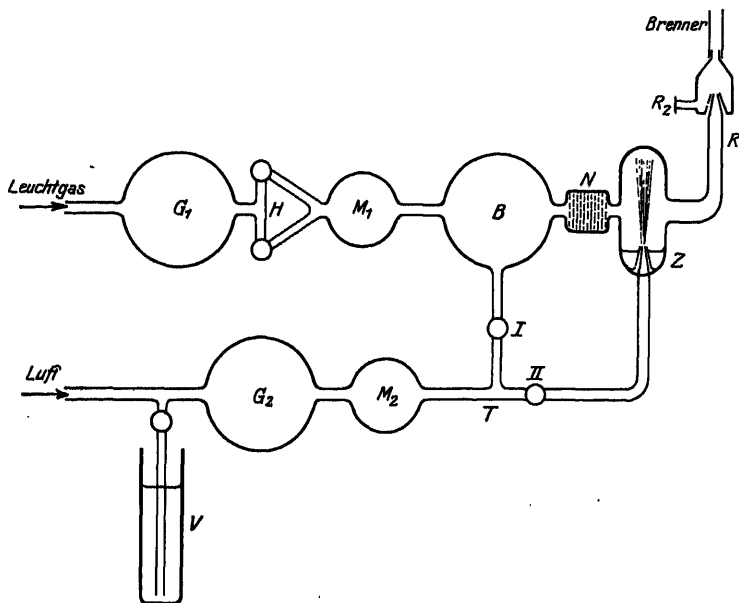



Fig. 9. Versuchsanordnung (schematisch).

Kontrolle der Flamme. Die im allgemeinen für quantitative Untersuchungen der Leuchtgasflamme in Betracht kommende Versuchsanordnung wird schematisch durch Fig. 9 veranschaulicht.

47. Das der Leitung entnommene Leuchtgas tritt zunächst zum Zweck der Abdämpfung unregelmäßiger Druckschwankungen in ein

großes Gasometer G_1 ein, das zur groben Druckregulierung mit einem gewöhnlichen Wassermanometer versehen ist. Um von der Gasleitung vollständig unabhängig zu sein, bestände die Möglichkeit, komprimiertes Gas einem Vorratskessel zu entnehmen. Von hier strömt das Gas über eine Regulierhahnanordnung H, die zur Ermöglichung einer feinen Regulierung am besten aus mehreren nebeneinander geschalteten Zweigen besteht. Hierauf folgt ein Gasmengenmesser (etwa ein Rotameter) oder ein empfindliches Manometer M_1. Als solches kann ein Wassermanometer mit Lichtzeigerablesung benutzt werden[1]). Die Hebung oder Senkung der Wasseroberfläche wird dabei durch eine kleine, auf ihr schwimmende Korkscheibe mittels Faden und Rolle auf einen an der Axe der letzteren befestigten Hohlspiegel übertragen, der das Bild etwa eines Glühlampenfadens auf eine in größerer Entfernung aufgestellte Skala entwirft. Es ist im allgemeinen erforderlich, die Druckmessung auf mindestens 1 v. H. sicherzustellen. In dem angeschlossenen Gefäß B von einigen Litern Inhalt kann eine teilweise Vermischung des Leuchtgases mit von I kommender Luft vorgenommen werden. Es ist dies insofern von Vorteil, als dann geringe Unregelmäßigkeiten im Zerstäuber einen weniger störenden Einfluß auf die endgültige Gaszusammensetzung ausüben. Von B gelangt das Mischgas über ein feinmaschiges Metallnetzfilter N, das als Sicherung gegen ein Zurückschlagen der Flamme eingebaut ist, entweder direkt (Rohransatz R_2) oder über den Zerstäuber Z zum Brenner.

48. Die erforderliche Luft kann beispielsweise einem Wassergebläse oder einer Druckpumpe entnommen werden. Zur Ausschaltung von Druckschwankungen läßt man mit Vorteil, wenn möglich, einen Teil der Luft über ein Wasserventil V absprudeln, während der übrige Teil unter dem durch die Höhe der Wassersäule des Ventils festgelegten Druck in einem Windkessel G_2 gesammelt wird. Von hier kommt die Luft über den Gasmengenmesser bzw. das Manometer M_2 zur Zweigstelle T. Hier kann ein Teil der Luft über den Regulierhahn I nach B, der größere Teil über den Hahn II zum Zerstäuber Z geleitet werden, von wo sie durch R_1 zum Brenner gelangt.

49. Der Brenner besteht im allgemeinen aus einer kurzen, auf eine kleine Gaskammer aufgesetzten Röhre, welche den für den jeweiligen Versuch gewählten Brenneraufsatz trägt. Wird die endgültige Gasmischung außerhalb des Brenners hergestellt, so genügt eine einzige Zuführung zur Gaskammer desselben. Soll dagegen die Gasmischung erst innerhalb des Brenners erfolgen, so sind zwei getrennte

[1]) E. Zachmann, Ann. d. Phys. 74, 466. 1924.

ıführungen (R_1 und R_2) erforderlich. Um eine Verunreinigung der ıft des Beobachtungsraumes durch die Verbrennungsgase bzw. das etall der Flamme möglichst zu verhindern, empfiehlt sich die An·ingung eines Abzuges über der Flamme.

§ 4. Flammentemperatur.

50. Die naheliegendste und bequemste Messung mit Thermoement kann nur dann zu zuverlässigen Werten führen, wenn der nfluß der Drahtdicke, der Einführungsweise des Elements in die amme und der Wärmeverluste durch Strahlung durch geeignete ɘßweise eliminiert wird. Die älteren Angaben von Flammentemperaren, die fast ausnahmslos auf der wenig kritischen Verwendung des ıermoelements beruhen, sind daher in der Mehrzahl nicht als einwandɜi zu betrachten.

Der Wärmeverlust durch Ableitung ist dadurch weitgehend auszuıließen, daß die Drähte derart kreisförmig in die Flamme eingelegt ɪrden, daß längere Drahtstücke sich in der Flamme befinden. Der ärmeverlust durch Ausstrahlung wird dabei allerdings verhältnisißig groß. Er muß dadurch eliminiert werden, daß man Thermoımente verschiedener Dicke benutzt und deren Angaben auf die Dicke ıll extrapoliert. Wird die Drahtdicke beispielsweise von 0,5 auf 0,05 mm rabgesetzt, so kann die gemessene Temperatur um den erheblichen trag von etwa 500° ansteigen.

Als Maximaltemperatur der Bunsenflamme ist auf diesem Wege 35° C ermittelt worden[1]), was etwa der Schmelztemperatur des Platins ɜspricht in Übereinstimmung mit der direkten Beobachtung, daß ır dünne Platindrähte im heißesten Teil der Flamme zum Schmelzen ɔracht werden können. Die Messung der Temperaturverteilung der Flamme ergab in der Flammenachse mit zunehmender Entnung von der Konusspitze ein Anwachsen bis zu einem Maximum an : Spitze des äußeren Flammenmantels[2]), dann mit größerer Höhe langne Abnahme. Quer zur Flamme zeigt sich entsprechend eine Tempeursteigerung mit der Annäherung an den äußeren Flammenmantel 1 darauf eine Temperaturabnahme im Saum (vgl. auch § **6**).

51. Auch mit einem einzigen, relativ dicken Thermoelement kann die hre Temperatur der Flamme bestimmt werden, wenn der Wärmelust durch Drahtableitung wie oben durch kreisförmige Anordnung

) W. J. Waggener, Ann. d. Phys. u. Chem. **58**, 579. 1896.

²) Entsprechend Bunsens Schmelzraum.

der der Lötstelle benachbarten Drahtstücke symmetrisch im Flammeninneren beseitigt und die Kühlung infolge Ausstrahlung durch elektrische Nachheizung der Drähte kompensiert wird[1]). Um das Eintreten der Kompensation zu erkennen, ist folgendermaßen zu verfahren: Es wird zunächst das Thermoelement im Vakuum bei Vermeidung eines Verlustes durch Ableitung mit variierter Stromstärke elektrisch geheizt und der beobachtete Zusammenhang zwischen der thermoelektrischen Spannungsdifferenz der Lötstellen und der Heizstromstärke graphisch dargestellt. Dann wird der entsprechende Zusammenhang verzeichnet für den Fall, daß das Thermoelement sich in der Flamme befindet. Da in beiden Fällen der gleiche Wärmeverlust durch Strahlung auftritt, falls die Lötstelle die gleiche Temperatur besitzt, so muß diejenige elektromotorische Kraft, welche dem Schnittpunkt beider Kurven entspricht, die wahre Flammentemperatur anzeigen. Als Maximalwert der Temperatur der Bunsenflamme ist auf diese Weise 1830° C beobachtet worden.

Wenn hiernach eine einwandfreie Temperaturmessung auf thermoelektrischem Wege durchaus möglich ist, so muß sie doch als wenig einfach bezeichnet werden.

52. Ebensowenig einfach ist das auf chemischem Gebiet liegende, angenäherte Bestimmungsverfahren von Flammentemperaturen — aus der Analyse der abgesaugten Gase und dem Gang der Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur[2]) („thermodynamische Temperatur“) oder aus den Verbrennungstemperaturen des Gasgemisches und den maßgebenden spezifischen Wärmen[3]) („Kalorimetrische Temperatur“) — auf das hier nur hingewiesen sei. Bedeutungsvoll wurden diese Verfahren durch die mit ihrer Hilfe möglich gewordene Feststellung, daß der blaue Konus nicht etwa als eine Zone besonders hoher Temperatur anzusehen ist, wie man dies bei der hohen Strahlung desselben hätte vermuten können (vgl. auch III, § **2a**). Andererseits sind auf diesem Wege zuerst die hohen Temperaturen der bei künstlicher Sauerstoffzufuhr brennenden Flammen feststellbar geworden.

53. Wesentlich einfacher und heute durchweg üblich ist die optische Temperaturmessung. Voraussetzung ihrer Anwendbarkeit ist nur die, daß die untersuchte Strahlung eine reine Temperaturstrahlung ist.

---

[1]) F. Berkenbusch, Ann. d. Phys. u. Chem. **67**, 649. 1899.

[2]) Vgl. z. B. F. Haber, ZS. f. anorg. Chem. **38**, 1. 1904; ZS. f. phys. Chem. **68**, 726. 1910.

[3]) Vgl. G. Kirchhoff und R. Bunsen, Pogg. Ann. **110**, 164. 1860.

Das Zutreffen dieser Voraussetzung stand von vornherein für die infolge eines Gehaltes an unverbranntem Kohlenstoff leuchtenden Flammen außer Zweifel. Dagegen schien bei nichtleuchtenden bzw. metalldampfhaltigen, selektiv strahlenden Flammen die Möglichkeit eines wenigstens teilweisen „Reaktionsleuchtens" nicht ohne weiteres ausgeschlossen[1]), so daß die Zulässigkeit des optischen Meßverfahrens hier erst zu prüfen war.

Der Weg dieser Prüfung war der, daß man zunächst versuchen mußte, die Temperatur bestimmter Flammenstellen nach einem einwandfreien, voraussetzungslosen Verfahren mit möglichster Genauigkeit zu ermitteln, und daß man dann die erhaltenen Werte mit den Ergebnissen eines reine Temperaturstrahlung der Flamme voraussetzenden Meßverfahrens verglich.

54. Das angewandte Verfahren, um ohne Verwendung der Strahlung der Flamme selbst auf optischem Wege deren Temperatur zu bestimmen, bestand darin, daß man einen bei der Temperatur der Flamme nicht schmelzenden festen Körper in dieselbe einführte und aus dessen Strahlung auf die Temperatur der ihn erhitzenden Flamme schloß. Erforderlich ist hierfür die Kenntnis der Strahlungseigenschaften des betreffenden Körpers, und außerdem muß der Wärmeverlust, den die Flamme durch den eingetauchten Körper erleidet, etwa durch elektrische Heizung kompensiert werden. Es bedarf hierzu noch eines bestimmten Kriteriums, welches die Entscheidung ermöglicht, in welchem Augenblick bei Variation des Heizstroms diese Kompensation gerade erreicht ist. Aus der Notwendigkeit dieser Entscheidung erwachsen im wesentlichen die Schwierigkeiten des ganzen Verfahrens.

55. Für die nichtleuchtende Flamme ist folgende Meßmethode zur Verwendung gekommen[2]): Ein etwa 0,5 mm dicker Draht aus Platin bzw. Platinrhodium wurde horizontal durch die Flamme gespannt. Durch Variieren des den Draht gleichzeitig durchfließenden Heizstromes wurde seine wahre Temperatur verändert und der Wert der letzteren mit optischem Pyrometer unter Berücksichtigung des bekannten Absorptionsvermögens des Metalles bestimmt. Gleichzeitig wurde die vom Heizstrom der Längeneinheit des Drahtes zugeführte Energie aus Widerstand und Stromstärke ermittelt und diese als Funktion der wahren Drahttemperatur graphisch verzeichnet. Dann wurde der Draht außerhalb der Flamme wieder mit variierten Strömen geheizt,

[1]) Vgl. hierzu P. Lenard, F. Schmidt u. R. Tomaschek, Band XXIII, 2 dieses Handbuchs, S. 1010.

[1]) H. Schmidt, Ann. d. Phys. 29, 971. 1909; Verh. d. D. Phys. Ges. 11, 87. 1909.

die zugehörige Temperatur wie zuvor gemessen, gleichzeitig die von der Längeneinheit des Drahtes ausgestrahlte Energie mit der Thermosäule gemessen und der Zusammenhang der erhaltenen Werte mit der Temperatur ebenfalls graphisch festgelegt. Da die Kompensation der Ausstrahlung des in der Flamme befindlichen Drahtes offenbar dann erfolgte, wenn die der Längeneinheit vom Heizstrom zugeführte Energie gleich der im zweiten Versuch für die gleiche Temperatur bestimmten ausgestrahlten Energie war, so mußte die wahre Flammentemperatur durch den Schnittpunkt der beiden Kurven gegeben sein.

Von den auf diese Weise erhaltenen Ergebnissen verzeichnen wir in Fig. 10[1]) die Temperaturverteilung über den Querschnitt der nichtleuchtenden Leuchtgasflamme eines Rostbrenners (vgl. **30**, insbesondere auch Fig. 4b; die beiden Figuren beziehen sich nicht auf genau die gleiche Flamme) von 20 mm Durchmesser. Kurve I bezieht sich auf einen Querschnitt in 12 mm Höhe über dem Brenner, Kurve II auf einen Querschnitt in 25 mm Höhe. Die Temperatur ist in der Nähe der Flammenachse nahezu homogen und von der Höhenlage unabhängig. Gegen den äußeren Flammenmantel steigt die Temperatur stark an; sie übertrifft in ihm die Innentemperatur maximal um 200°.

Fig. 10. Temperaturverteilung über den Querschnitt der Flamme des Rostbrenners.

56. Für leuchtende Flammen ist ein ganz ähnliches Meßverfahren durchführbar[2]). Es kann hier ein viel einfacheres Kriterium für die Gleichheit von ausgestrahlter bzw. abgeleiteter und elektrisch zugeführter Energie benutzt werden. Es zeigt sich nämlich, daß der in der Flamme glühende Kohlenstoff sich nur dann als Ruß an einem eingeführten Körper abscheidet, wenn seine Temperatur niedriger ist als die der Flamme. Die Temperaturbestimmung ist damit auf die Ermittlung derjenigen, durch den benutzten Heizstrom eines eingeführten Drahtes herstellbaren Temperatur zurückgeführt, bei welcher gerade keine Rußabscheidung wahrzunehmen ist, und welche wieder mittels

[1]) Nach H. Schmidt, Ann. d. Phys. 29, 997. 1909.

[2]) H. Senftleben und E. Benedict, Phys. ZS. 19, 180. 1918.

Pyrometers unter Benutzung der optischen Konstanten des Drahtmaterials bestimmbar ist.

57. Macht man nun die Voraussetzung, daß auch die Strahlung der Flamme selbst bzw. der in ihr leuchtenden Metalldämpfe eine reine Temperaturstrahlung sei, so kann man versuchen, ihre wahre Temperatur ohne Zuhilfenahme eines in sie eingeführten Fremdkörpers lediglich aus ihrer Strahlung selbst herzuleiten. Kommt man dabei zu einer Übereinstimmung mit den Ergebnissen der genannten einwandfreien Verfahren, so ist darin ein Beweis für die Richtigkeit der Voraussetzung zu erblicken.

Das Vorhandensein von Temperaturstrahlung fällt zusammen mit der Gültigkeit des Kirchhoffschen Strahlungsgesetzes. Mit seiner Hilfe war folgender Weg der optischen Temperaturbestimmung möglich[1]: Man bestimmte im Gebiete der Kohlensäurebanden $\lambda = 2{,}7$ und $4{,}4\ \mu$ die Emission und Absorption einer begrenzten Stelle der oben (**55**) untersuchten nichtleuchtenden Bunsenflamme mit Hilfe eines Radiomikrometers als Strahlungsmesser und erhielt durch den Quotienten beider Größen die Emission eines gleichen Flächenstücks des gleichtemperierten schwarzen Körpers. Wurde dann bei denselben Wellenlängen die Emission des gleichen Flächenstückes eines tatsächlich schwarzen Körpers von irgendeiner bekannten Temperatur unter den gleichen Bedingungen gemessen, so war aus dem Vergleich der beiden Emissionen die Flammentemperatur zu berechnen. Es ergab sich hierbei ein Wert, der so nahe mit dem früheren Ergebnis (**55**) übereinstimmte, daß damit die vorausgesetzte Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes als erwiesen zu betrachten war.

Damit übereinstimmende Messungen an den gleichen ultraroten Banden sind mit Hilfe des Vakuum-Bolometers als Strahlungsmesser ausgeführt worden[2].

Es liegen außerdem entsprechende Untersuchungen der Emission und Absorption der Flamme des Rostbrenners im Gebiet der Reststrahlen des Flußspates ($25{,}5\ \mu$) vor[3]. Da auch der Übergang zu anderen Wellenlängen stets nahe die gleiche Temperatur für eine festgehaltene Flammenstelle erbrachte, war auch hier auf Temperaturstrahlung zu schließen.

58. Auf der hierdurch für die Flammen sichergestellten Grundlage des Kirchhoffschen Gesetzes ergibt sich nun noch ein erheblich vereinfachtes Meßverfahren. Dasselbe gründet sich auf die Bestimmung der

[1]) H. Schmidt, a. a. O.
[2]) E. Buchwald, Ann. d. Phys. **33**, 928. 1910.
[3]) E. Bauer, Le Radium **6**. 110, 360. 1909; Thèse Paris 1912.

sogenannten „Umkehrtemperatur“, mit welcher die Flammentemperatur identisch wird.

Wird die Strahlung eines schwarzen Körpers oder einer Lichtquelle, deren „schwarze Temperaturen“ für die in Frage kommenden Wellenlängen bekannt sind (z. B. elektrolytischer Leuchtstift), durch die zu untersuchende Flamme hindurchgeschickt — die für Messungen im sichtbaren Gebiet, falls sie nichtleuchtend ist, durch eingeführten Salzdampf gefärbt wird — und zusammen mit der Strahlung der Flamme im Spektroskop betrachtet, so erscheint die Emission der Flamme entweder stärker oder schwächer als diejenige des schwarzen Körpers, oder man beobachtet überhaupt keine Intensitätsverschiedenheit[1]). Die Erscheinung ist besonders deutlich, wenn die Flamme metallhaltig ist und also ein Linienspektrum emittiert. Die Spektrallinien erscheinen dann entweder hell oder dunkel auf dem Grund des kontinuierlichen Spektrums des schwarzen Körpers, oder sie haben gleiche Helligkeit wie der Grund an ihrer Stelle und verschwinden daher auf diesem. Der Zustand des Verschwindens oder der „Linienumkehr“ ist in jedem Fall durch Temperaturänderung des schwarzen Körpers oder der an ihn optisch angeschlossenen Lichtquelle herstellbar. Die so erhaltene Umkehrtemperatur ist die gesuchte wahre Flammentemperatur.

Ist nämlich e_λ das Emissionsvermögen des leuchtenden Dampfes bzw. der leuchtenden Kohlenstoffteilchen bei der Flammentemperatur, a_λ das Absorptionsvermögen, und ist E_λ die Emission des schwarzen Körpers bei der gleichen Temperatur im betrachteten Wellengebiet, so ist die Intensität dieses Gebietes im Spektroskop

$$I_\lambda = E_\lambda \cdot (1 - a_\lambda) + e_\lambda,$$

wenn die meist nur etwa 1 v. H. betragende Reflexion des Lichts an der Flamme vernachlässigt wird. Gilt nun das Kirchhoffsche Gesetz, so ist $\frac{e_\lambda}{a_\lambda} = E_\lambda$, alles bezogen auf die gleiche Temperatur, und daher wird $I_\lambda = E_\lambda$, was dem Verschwinden der Linie auf dem kontinuierlichen Grund entspricht.

59. Ein einfaches Kriterium für die Zulässigkeit dieser Methode ist dieses, daß die so erhaltene Temperatur gänzlich unabhängig sein muß von der Wellenlänge, mit welcher der Versuch ausgeführt wird, also auch unabhängig sein muß von der Wahl des Salzes bzw. des Metalles, das zur Flammenfärbung dient, falls nicht so hohe Dampfkonzentrationen benutzt werden, daß eine merkliche Flammen-

[1]) F. Kurlbaum, Phys. ZS. 3, 187. 1902.

ühlung durch Ausstrahlung in Betracht kommt. Die Versuche zeigen, aß dieses Kriterium bei der Bunsenflamme in der Tat zutrifft[1]).

Es zeigt sich ferner[2]), daß auch bei künstlich — etwa durch Zufuhr on Stickstoff oder Kohlensäure zum Gasgemisch — gekühlter Flamme lie Beobachtung erstreckte sich auf das weite Bereich von 900 bis 800° C) die Umkehrtemperatur als die wahre Flammentemperatur nzusehen ist.

Die verhältnismäßig sehr einfache Methode der Messung der Umkehr-əmperatur ist daher jedenfalls für die Mehrzahl der praktisch vor-ommenden Fälle als sicherer Weg zur Kenntnis der wahren Temperatur iner Flamme bzw. der in ihr leuchtenden Dämpfe zu betrachten. Sie st besonders geeignet, die örtlichen Verschiedenheiten der Temperatur, vie sie durch die chemische Beschaffenheit der einzelnen Flammenteile der durch die Einführung verschiedener Elektrodenanordnungen verursacht werden, rasch zu rkennen und festzustellen.

Fig. 11. Absorptionsvermögen der Hefnerflamme

60. Es seien hier schließlich noch einige Angaben iber die Hefnerlampe usammengestellt, da lieser als Vergleichslichtquelle bei Flammenuntersuchungen allgemein Bedeutung zukommt. Die vahre Temperatur der ıormalen Amylacetatlamme wächst in der Flammenachse mit zunehmendem Abstand von der Rohröffnung zu inem Maximum an[3]) das in 2 cm Höhe liegt und einen Wert besitzt, ler nach mehrfachen Untersuchungen[4]) zwischen 1670° und 1690° abs. nzunehmen ist.

Der relative Intensitätsverlauf der Strahlung ist im sichtbaren Geiet nahe identisch mit demjenigen eines schwarzen Körpers von 1830°

---

[1]) C. Féry, C. R. 137, 1909. 1903.

[2]) H. Kohn, Diss. Breslau 1913; Ann. d. Phys. 44, 749. 1914.

[3]) A. Becker, Ann. d. Phys. 28, 1029 1909.

[4]) R. Ladenburg, Phys. ZS. 7, 697. 1906; A. Becker, a. a. O.; S. Valentiner und M. Rössiger, Ann. d. Phys. 76, 785. 1925.

abs.[1]), während die absolute Strahlungsintensität der erwähnten heißesten Stelle bei der Welle 0,64 μ (Rotglas des der Messung dienenden Pyrometers) derjenigen des schwarzen Körpers von 1490° abs. entspricht.

Diese Verhältnisse erklären sich aus dem Gang des Absorptionsvermögens der Flamme mit der Wellenlänge, der in Fig. 11[2]) veranschaulicht ist. Das im Ultrarot sehr kleine Absorptionsvermögen wächst mit abnehmender Wellenlänge erst langsam, dann rascher an, so daß die schwarze Temperatur der Flamme nach kürzeren Wellen hin sich der wahren Temperatur immer mehr annähert. Die Dichte des Kohlenstoffes[3]) an der heißesten Flammenstelle beträgt etwa $4 \cdot 10^{-6}$ gr/cm³, und die Anzahl der Kohlenstoffteilchen[4]) ist etwa $9{,}8 \cdot 10^{8}$ 1/cm³.

Die Gesamtstrahlung einer Meterkerze[5]) hat den Wert $21{,}5 \cdot 10^{-6}$ gr cal/sek·cm², und die zugehörige sichtbare Lichtstrahlung beträgt $20{,}6 \cdot 10^{-8}$ gr cal/sek. cm².

§ 5. Flammengeschwindigkeit.

Die Zahl der zur Ermittelung der Flammengeschwindigkeit ersonnenen Methoden ist außerordentlich groß. Wir können hier nur diejenigen von ihnen erwähnen, die als einwandfrei zu bezeichnen, leicht anwendbar und in prinzipieller Hinsicht von Interesse sind.

61. Ein altes, vorzugsweise auf die gewöhnliche Bunsenflamme anwendbares Verfahren stützt sich auf die der Ausbildung des blauen Konus zugrunde liegenden Strömungsverhältnisse[6]).

Da die Oberfläche des blauen Konus, an der die Verbrennung des Mischgases stattfindet, als Gleichgewichtsfläche anzusehen ist, für welche die Explosionsgeschwindigkeit u und die Normalkomponente der Strömungsgeschwindigkeit v_0 des Mischgases einander gleich sind (vgl. 28), so gilt die Beziehung (Fig. 12) $u = v_0 \cdot \sin \alpha$. Da u für ein bestimmtes Gasgemisch konstant ist, so muß auch die Normalkomponente der Geschwindigkeit des in die Brennfläche einströmenden

[1]) F. Leder, Diss. Kiel 1907, Ann. d. Phys. 24, 305. 1907.

[2]) Nach R. Ladenburg, a. a. O. und A. Becker, a. a. O.

[3]) A. Becker, Ann. d. Phys. 28, 1025. 1909; vgl. auch H. Senftleben und E. Benedict, Ann. d. Phys. 60, 321. 1919.

[4]) H. Senftleben und E. Benedict, Ann. d. Phys. 60, 320. 1919.

[5]) K. Ångström, Phys. ZS. 5, 456. 1904.

[6]) M. Gouy, Ann. de Chim. et Phys. (5) 18, 27 f. 1879; W. Michelson, Ann. d. Phys. u. Chem. 37, 1. 1889; H. Mache, Ann. d. Phys. 10, 408. 1903; 24, 527. 1907.

ases überall die gleiche sein, während v_0 selbst und damit der leigungswinkel α variieren kann.

Betrachtet man den Durchgang einer Stromröhre durch die Brennäche, so gilt

$$\sigma = \omega \sin \alpha \text{ und } \Sigma \omega = \frac{\Sigma \sigma \cdot v_0}{u} = \frac{Q}{u},$$

enn σ der Querschnitt der Stromröhre im Mischgas, ω das von ihr auf er Brennfläche ausgeschnittene Flächenelement und Q die die ganze rennfläche in der Zeiteinheit durchströmende Gasmenge (Volummaß) st. Es findet sich also, daß $\Sigma \omega$, d. i. die esamte Oberfläche des blauen Konus, leich der in der Zeiteinheit sie durchtrömenden Gasmenge, dividiert durch ie Explosionsgeschwindigkeit u ist.

Fig. 12. Die Strömungslinien in der Bunsenflamme.

Ist σ' der Querschnitt der betrachteten tromröhre im inneren Flammenmantel, $\frac{D}{D'}$ das Verhältnis der Dichten des Gases or und nach der Verbrennung und v die trömungsgeschwindigkeit der Flamme nmittelbar über dem Konus, so gilt

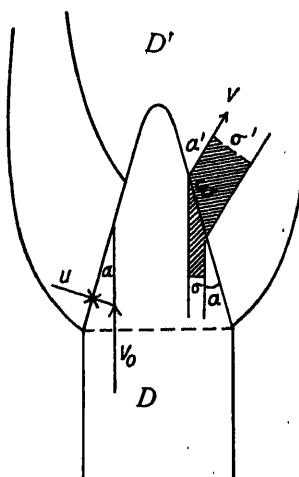
$$\sigma \cdot v_0 \cdot D = \sigma' \cdot v \cdot D';$$

ußerdem

$$\frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{\sin \alpha}{\sin \alpha'}, \text{ und } v_0 \cdot \cos \alpha = v \cdot \cos \alpha',$$

venn für die Grenze die Tangentialkomponenten der Strömungseschwindigkeit einander gleichgesetzt werden, so daß schließlich wird

$$\frac{D}{D'} = \frac{\operatorname{tg} \alpha'}{\operatorname{tg} \alpha} \text{ und } \frac{v}{v_0} = \frac{\cos \alpha}{\cos \alpha'}.$$

Werden also die Winkel der Strömungslinien mit der Brennfläche emessen, so kann daraus sowohl das Verhältnis der Gasdichten als lasjenige der Strömungsgeschwindigkeiten in der Flamme und dem lunkeln Konus hergeleitet werden, wenn von der Abrundung der Konuspitze, die offenbar der Vorwärmung des Mischgases im Konus zuzuchreiben ist, abgesehen wird. Da der Winkel α mit genügender Näherung us der Größe der Brenneröffnung und aus der Konushöhe zu erhalten st, so handelt es sich in der Hauptsache um die Bestimmung von α'. Dieselbe ist in der Weise durchführbar, daß man die Strömungslinien n der Flamme durch Einführen geeigneter fester Teilchen (Kohle oder

Metallstäubchen), die in der Flamme zum Glühen kommen, sichtbar macht. Die Schwierigkeit der Winkelmessung kann in günstigen Fällen durch photographische Fixierung der Glühbahnen verringert werden.

62. Eine direkte Messung der Flammengeschwindigkeit ist zuerst in der Weise versucht worden[1]), daß der Brenner auf der Zentrifugalmaschine mit solcher Geschwindigkeit in Umdrehung versetzt wurde, daß die Flamme eine Neigung von 45° gegen die Vertikale annahm; die hierzu erforderliche Lineargeschwindigkeit konnte in Annäherung als Flammengeschwindigkeit angesehen werden.

63. Eine andere, schon frühzeitig[2]) benutzte Methode beruht auf der mit Torsionswage durchführbaren Messung des Auftriebs, den kleine, an einen Platindraht befestigte Kugeln aus Hartglas (Fig. 12a) im Flammeninneren erfahren. Dieser ist[3])

$$W = k \cdot \eta \cdot r \cdot v + b D r^2 v^2$$

wo die Konstanten $k = 100$ und $b = 1$ zu setzen sind, r der Kugelradius, η und D der Koeffizient der inneren Reibung bzw. die Dichte der Flammengase sind (vgl. § **6**). Da der zweite Summand für die Flamme nahe verschwindet, genügt der erste Summand für die Ermittelung von v.

Fig. 12a. Auftriebsmessung in der Bunsenflamme.

64. Wellenmethode[4]) — Diese Methode beruht darauf, daß man in die Flamme ein feines, an der einen Zinke einer Stimmgabel befestigtes Röhrchen einführt, dieses etwa mit Naphthalin beschickt und dann durch die Gabel in Schwingung versetzt. Es bildet sich dabei in der Flamme ein heller Lichtstreifen aus, der die Form einer Sinuswelle annimmt, deren Länge λ mit Hilfe einer Momentbeobachtung meßbar wird. Diese Momentbeobachtung wird durch Benutzung zweier feiner, in gewisser Stellung koinzidierender, der Flammenaxe paralleler Spalte ermöglicht, die an den Stimmgabelzinken befestigt sind und daher in gleicher Periode wie das Röhrchen gegeneinander schwingen.

---

[1]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **9**, 642. 1902.

[2]) A. Becker, Ann. d. Phys. **24**, 823. 1907.

[3]) Vgl. auch S. S. Nehru, Diss. Heidelberg 1911; A. Knodel, Diss. Heidelberg 1926 u. Ann. d. Phys. **80**, 533. 1926.

[4]) A. Becker, Ann. d. Phys. **24**, 830. 1907.

Damit ergibt sich die Flammengeschwindigkeit $v = N \cdot \lambda$, wenn N die Schwingungszahl der Stimmgabel ist. Die Methode setzt voraus, daß das benutzte Röhrchen — an dessen Stelle auch ein Draht mit Salzperle treten kann[1]) — möglichst dünn ist, damit die Gasgeschwindigkeit unmittelbar über dem Röhrchen, wo allein eine scharfe Messung wegen der Dämpfung der Schwingungen in der Flamme möglich ist, nicht verringert wird. Die Methode hat sich später auch zur exakten Messung der Strömungsgeschwindigkeit beliebiger Gase, geeignet erwiesen[2]).

65. Anstatt den in der Flamme aufsteigenden leuchtenden Streifen selbst in periodische Schwingung zu versetzen, kann das von einem Spiegel entworfene Bild desselben periodisch wechselnd in die Quere gezogen werden, wobei das Auge ebenfalls den Streifen als Sinuslinie wahrnimmt, deren Wellenlänge gemessen werden kann[3]). Man beobachtet hierzu die Bahn des Flammenstreifens in einem an der Zinke einer elektromagnetischen Stimmgabel befestigten, schwingenden Planspiegel mit Hilfe eines Fernrohres.

66. Methode des rotierenden Spiegels[4]). — Einen weiteren Schritt zur Vereinfachung der Meßweise stellt der Ersatz des vibrierenden durch den rotierenden Spiegel dar. Die in der Flamme leuchtenden Streifen — mit Vorteil beobachtet man die Bahn eingeführter glühender Kohleteilchen — erscheinen in diesem Falle einfach als schiefe Linien, deren Neigung gegen die Horizontale von der Drehgeschwindigkeit des Spiegels abhängt. Ist a der Abstand der spiegelnden Fläche von der Flamme, n die Umdrehungszahl des Spiegels in der Sekunde und α der leicht meßbare Neigungswinkel, so wird

$$v = 4\pi n \cdot a \cdot \operatorname{tg} \alpha.$$

Dieses Verfahren dürfte als das mit geringsten Hilfsmitteln zu größter Genauigkeit führende anzusprechen sein.

67. Es ist schließlich noch eine weniger einfache, neuere Methode zu erwähnen, die mehrfach Anwendung gefunden hat[5]). Sie besteht darin, daß man der Flamme in regelmäßig aufeinander folgenden kurzen Stößen mit Hilfe eines durch einen Elektromotor in rasche Umdrehung

---

1) H. A. Wilson, Phil. Mag. (6) 24, 707. 1912.

2) A. Knodel, a. a. O.

3) E. Gold, Proc. Roy. Soc. London A. 79, 43. 1907.

4) E. N. da C. Andrade, Ann. d. Phys. 37, 380. 1912.

5) H. A. Wilson, Phil. Trans. A. 216, 66. 1916; B. T. Barnes, Phys. Rev. 23, 185. 1924; G. E. Davis, Phys. Rev. (2) 24, 386. 1924; J. A. J. Bennett, Phil. Mag. (7) 3, 133. 1927.

versetzten Hahnes von einem Zerstäuber her Salz zuführt und die auftretenden leuchtenden Puffe durch eine stroboskopische Scheibe betrachtet, die auf der Axe des Hahnes befestigt ist und sich also mit ihm dreht. Es ist auf diese Weise möglich, den von der Flammengeschwindigkeit v und der Zahl n der Stöße abhängigen Abstand Δ x aufeinander folgender Puffe zu messen und daraus die Flammengeschwindigkeit mit Hilfe der Beziehung $v = n \cdot \Delta x$ zu berechnen. Da v im allgemeinen die Größenordnung einiger m/sek besitzt, so sind Umdrehungszahlen von der Größenordnung 100/sek. erforderlich. Die Genauigkeit der Messung dürfte im übrigen durch die kaum vermeidbare Unschärfe der leuchtenden Puffe begrenzt sein (vgl. Kap. IV **139**).

§ 6. Innere Reibung und Dichte der Flamme.

68. Messungen dieser für die Beurteilung der Wanderungsgeschwindigkeit der Elektrizitätsträger wichtigen Konstanten liegen bis jetzt nur für die gewöhnliche Bunsenflamme vor[1]).

Das Meßverfahren beruht auf der Anwendung der unter **63** mitgeteilten, aus der Untersuchung gewöhnlicher Gase gewonnenen Beziehung für den Widerstand kleiner Kugeln in strömenden Gasen. Da bei sehr kleinen Kugeln der Auftrieb derselben in der Bunsenflamme sich mit guter Annäherung dem Radius einfach proportional zeigte, so war die Konstante der inneren Reibung η schon mit Hilfe des ersten Summanden der Widerstandsformel allein aus der anderweitig bestimmten Flammengeschwindigkeit herzuleiten. Zur Dichtebestimmung mußten die Auftriebe größerer Kugeln herangezogen werden, deren geringe Abweichungen von der genannten Proportionalität den mit wachsendem r zunehmenden Einfluß des zweiten Summanden der Widerstandsformel anzeigten. Es ist ersichtlich, daß diese Dichtebestimmung infolge des immer nur geringen Einflusses der Dichte auf die beobachtbaren Auftriebe nicht sehr großer Genauigkeit fähig ist. Für die Dichtebestimmung könnte auch die unter **61** besprochene Methode in Betracht kommen. Die erreichbare Geauigkeit scheint allerdings auch hier kaum eine höhere zu sein.

Da bei diesen Messungen mit einer Kühlung der Flamme durch die eingeführten Kugeln zu rechnen ist, so bedarf es einer besonderen Umrechnung der erhaltenen Werte auf die Temperatur der unbeeinflußten Flamme. Für die innere Reibung steht hierzu diejenige Temperaturbeziehung[2]) zur Verfügung, welche sich bei gewöhnlichen Gasen bewährt

[1]) A. Becker, Ann. d. Phys. **24**, 823. 1907.
[2]) W. Sutherland, Phil. Mag. (5) **36**, 507. 1893.

l welche, wie die nähere Untersuchung zeigt, auch den Verhältnissen der Flamme gerecht zu werden vermag.

Die Untersuchung des Auftriebes an verschiedenen Flammenstellen ab sowohl quer zur Flamme als mit zunehmender Höhe in der ımmenaxe denselben Gang, wie er für die Temperaturverteilung in Bunsenflamme gefunden worden ist (vgl. § 4), ließ also den Einfluß Temperatur auf die innere Reibung deutlich hervortreten.

Auf die Temperatur von 1800° C der ungekühlten Flamme umgehnet, fand sich $\eta = 0{,}00056$ gr cm^{-1} sek^{-1} und $D = 0{,}00011$ gr cm^{-3}. eraus berechnet sich der mittlere Molekülradius der Flammengase $r = 1{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm, das mittlere Molekulargewicht zu $M = 18{,}5$. r quadratische Mittelwert der molekularen Geschwindigkeit in der ımme ist schließlich $W = 154000$ cm/sek und die mittlere freie Wegıge $L = 0{,}000108$ cm.

Drittes Kapitel.

Die elektrische Leitfähigkeit der Flamme.

§ 1. Grundsätzliches zur Leitfähigkeitsmessung.

Versucht man, die Gesamtheit der experimentellen Erfahrung über Flammenleitung kritisch zu ordnen und unter einheitlichen Gehtspunkten zu überblicken, so bedarf es der besonderen Berückhtigung der eigenartigen hier vorliegenden Verhältnisse, die zum il bereits im ersten Kapitel kurze Erwähnung gefunden haben.

69. Die Flammenleitung beruht auf der Wanderung von Elektrizitätsıgern, die sowohl im Volum der Flamme als an gewissen Grenzzonen blauer Konus — und an den eingeführten Elektroden entstehen nnen. Die meßbare Stromstärke ist gegeben durch die Anzahl der äger, welche in der Zeiteinheit den Querschnitt der Strombahn durchzt. Diese hängt außer von der Gesamtzahl der vorhandenen wandengsfähigen Träger von deren Geschwindigkeit ab, die ihrerseits durch e Natur des Trägers (IV § 1) und die ihn treibende Feldstärke (III § 3) dingt ist.

70. Um aus Stromstärkemessungen quantitativen Einblick in diese erhältnisse gewinnen zu können, muß die geometrische Anordıng der Elektroden und die Versuchsweise gewissen Bengungen[1]) genügen, deren Notwendigkeit meist ohne weiteres verındlich ist:

---

[1]) Vgl. E. Zachmann, Ann. d. Phys. 74, 467. 1924.

a) Der ganze Strom, der durch die eine Elektrode in die Flamme eintritt, muß durch die andere Elektrode austreten. Es darf nicht etwa ein Teil des eingetretenen Stromes auf Nebenwegen (etwa durch die an die Flamme angrenzenden Luftschichten zu irgendwelchen in der Nähe befindlichen Leitern) hinausgeleitet werden. Das elektrische Meßfeld muß also ein möglichst abgeschlossenes sein.

b) Es muß möglich sein, aus der beobachteten Stromstärke auf die Stromdichte zu schließen. Es müssen also die stromempfangenden Querschnitte bekannt und die Voraussetzung homogener Verhältnisse über den ganzen Querschnitt der Strombahn erfüllt sein. Diese Bedingungen schließen ebenso wie die unter a genannte große Elektrodenabstände aus. Der dem Meßstrom zukommende Querschnitt ist am schärfsten definiert bei Verwendung einer Schutzringanordnung, welche vom gesamten Strom einen zentralen Teil für die eigentliche Messung abtrennt, der durch das Flächenverhältnis von Innenelektrode und Gesamtelektrode festgelegt ist, falls darauf geachtet ist, daß nur die in der Elektrodenfläche gelegenen Teile der Elektrode für die Stromab- bzw. zuleitung in Frage kommen und daß die Stromdichte über den Gesamtquerschnitt die gleiche ist. Letzteres ist leicht durch getrennte Messung der zur Innenelektrode und zum Schutzring fließenden Ströme und den Vergleich derselben mit den entsprechenden Flächengrößen zu prüfen.

c) Die Homogenität der Stromdichte muß nicht nur an der Elektrodenfläche sondern in allen Querschnitten, d. h. im ganzen Volumen des Meßfeldes vorhanden sein. Es kommt also auf die Benutzung möglichst homogener Flammen an.

d) Zur Berechnung der Leitfähigkeit ist zur Stromdichte die auf der Strombahn vorhandene Mindestfeldstärke hinzuzunehmen (vgl. III § **3**), die an demjenigen Ort auftritt, wo die Flamme elektrisch neutral ist (vgl. **205**).

71. Handelt es sich darum, aus Stromstärkemessungen quantitativen Aufschluß zu erhalten über den trägerliefernden Vorgang im Flammeninneren — es ist dies als wichtigste Aufgabe der elektrischen Flammenuntersuchung zu betrachten — so sind die vorteilhaftesten Versuchsbedingungen offenbar diejenigen, welche eine völlige Ausschaltung sowohl der Grenzzonen- als der Elektrodenwirkung ermöglichen (vgl. III § **4 b**). Bei dementsprechend gewählter Anordnung — kalten Elektroden (vgl. **25**) und Beseitigung des Einflusses des blauen Konus — ist die elektrische Feldstärke im Flammeninneren im allgemeinen sehr klein, da der Spannungsabfall überwiegend auf die unmittelbare Umgebung der Kathode beschränkt

b (III § 3 c, d). Ein einfacher Zusammenhang zwischen der Spannungs-
fferenz an den Elektroden und der Feldstärke ist hier nicht vorhanden,
ıd es ist daher unmöglich, aus dem beobachtbaren Verlauf von Strom-
pannungskurven auf die Leitfähigkeit zu schließen, die einwand-
ei nur aus Stromfeldkurven zu entnehmen ist. Es ist also eine
eldmessung unerläßlich, die aber wegen der Kleinheit der Felder
ır bei völliger Einwandfreiheit ihrer Durchführung (III § 3 b) zuver-
ssige Ergebnisse verbürgt.

72. Bei Verwendung reiner, von Metalldämpfen der Flamme nicht
spülter, glühender Metallelektroden tritt zum trägerliefernden
organg im Flammeninneren noch kaum eine besondere Elektroden-
irkung hinzu, falls nicht sehr hohe Elektrodentemperaturen vorliegen.
ie Feldverhältnisse werden aber insofern günstig beeinflußt, als trennende
ılte Gasschichten zwischen den Elektroden und der Flamme beseitigt
ıd daher die Felder im Flammenvolum gesteigert sind. Es ist damit
ər weitere Vorteil verbunden, daß Feldstärke und Elektrodenspannung
ı Bereich kleiner Werte der letzteren einander nahe proportional
nd (**106**) und daß daher die Beobachtung von Stromspannungs-
ırven wenigstens nahe zuverlässige Relativwerte der Leitfähig-
eit gewinnen läßt.

73. Wesentlich veränderte Verhältnisse liegen dann vor, wenn die
lühenden Elektroden, insbesondere die Kathode, von Metall-
ampf bespült oder mit Salz oder einem Erdalkalioxyd
edeckt sind (**103**, **104**). Es tritt in diesen Fällen zur Volumwirkung
der Flamme die Elektrodenwirkung als neue, mehr oder weniger
iche Trägerquelle hinzu. Gleichzeitig findet eine beträchtliche Ver-
ngerung des Kathodengefälles und damit eine Steigerung des Feldes
ı Flammeninneren statt. In gewissen Fällen kann hier wieder mit
ner angenäherten Proportionalität zwischen Elektrodenspannung und
eldstärke gerechnet werden (**107**). Die Schwierigkeiten genauer
eldmessung sind hier wegen der an sich höheren Feldstärken weniger
on Bedeutung.

74. Man erkennt aus Vorstehendem den überragenden, auch schon
on der älteren Forschung (vgl. Kap. I § 6) bemerkten Einfluß, den
e Eigenschaften der benutzten Elektroden auf die Ergebnisse von
trommessungen in Flammen besitzen. Jeder Versuch der Verwertung
lcher Ergebnisse muß also sorgfältig und kritisch Rücksicht nehmen
ıf die jeweiligen Bedingungen, unter denen die Messung ausgeführt
orden ist.

Diese Erkenntnis war für viele der bis jetzt vorliegenden Flammen-
ıtersuchungen so wenig richtunggebend, und die Bedingungen, unter

denen diese Untersuchungen ausgeführt worden sind, waren infolgedessen so wenig günstig, daß von ihrer Betrachtung kein Gewinn für das allgemeine Verständnis der Flammenvorgänge zu erwarten ist. Wir müssen uns vielmehr auf die Hervorhebung derjenigen verhältnismäßig wenigen, kritisch geleiteten Untersuchungen beschränken, denen wir den tatsächlichen Fortschritt der Flammenkenntnis verdanken.

§ 2. Zusammenhang zwischen Stromstärke und Elektrodenspannung.

Es war vor Kenntnis der eigentümlichen Feldverhältnisse in der Flamme am naheliegendsten, daß man die Leitfähigkeit der Flamme einfach aus der Beziehung der meßbaren Stromstärke zur Elektrodenspannung herzuleiten versuchte. Wenn dieser Weg, wie wir heute wissen (vgl. den vorhergehenden § 1), auch nicht zum gewünschten Ziele führen konnte, so darf doch die dabei gewonnene Erfahrung als wichtige Grundlage für das langsam fortschreitende Eindringen in das Flammenproblem angesehen werden.

a) Die Stromstärke in der reinen Bunsenflamme.

75. Als Trägerquelle in der reinen (metallfreien) Bunsenflamme kommt überwiegend die Verbrennungszone des blauen Konus in Betracht. Daß diese Zone, die auch durch ihre auffallende Lichtemission ausgezeichnet ist (**28**), eine beträchtlich höhere Leitfähigkeit besitzt als die übrigen Teile der Flamme, ist seit langem bekannt[1]), und später fand sich[2]), daß sie eine beträchtliche Elektronenmenge der Flamme zuführt. Da die Erscheinung nicht auf eine Verschiedenheit der mittleren Temperatur der Zone zurückgeführt werden kann (**52**), muß sie offenbar mit dem Verbrennungsvorgang selbst in Zusammenhang stehen. Es wird in der Tat eine um so stärkere Verringerung des Leitfähigkeitssprunges an der Grenze dieser Zone beobachtet[3]), je mehr der Sauerstoffgehalt des verbrennenden Gases verringert wird.

76. Wird ein mit einer Leuchtgas-Luftmischung gespeister Rostbrenner (**30**), dessen innere Verbrennungszone sich 1—2 mm hoch über die Brennermündung E erhebt, zur einen Elektrode gemacht und ihr in einigem Abstand ein ebenes feindrähtiges Platinnetz N_1 mit Schutzringanordnung, wie Fig. 13 zeigt, gegenübergestellt (das zweite Netz N_2

---

[1]) J. F. Davidson, Phys. ZS. 7, 108. 1906; F. L. Tufts, Phys. Rev. 22, 193. 1906; B. S. Lacy, ZS. f. phys. Chem. 64, 633. 1908; F. Haber, ZS. f. phys. Chem. 68, 726. 1910.

[2]) F. Maxwell, vgl. P. Lenard, Heidelb. Akad. A. 17, 8. 1914.

[3]) F. Epstein und P. Krassa, ZS. f. phys. Chem. 71, 28. 1910.

sei zunächst nicht vorhanden), so beobachtet man den durch die beiden Kurven a und b der Fig. 14 wiedergegebenen Verlauf der Stromstärke mit der Elektrodenspannung[1]) für die beiden Fälle, daß der Brenner das eine Mal zur Kathode (Kurve a), das andere Mal zur Anode (Kurve b) gemacht wird. Der Elektrodenabstand betrug in beiden Fällen 2,7 cm; er kann aber auch bis nahe 1 cm verringert werden, ohne daß dadurch die Stromstärken merklich beeinflußt werden.

Fig. 13. Meßanordnung mit Netzelektroden.

Der Verlauf beider Kurven ist insofern ein verschiedener, als im Falle a ein Sättigungsstrom angezeigt wird, während im Falle b ein ständiges Anwachsen des Stromes mit wachsender Elektrodenspannung vorliegt. Die Erscheinung wird verständlich, wenn man als Träger des Stromes im ersten Fall in der Hauptsache die Elektronen, im zweiten Fall die positiven Träger aus der Verbrennungszone ansieht, gegen welche etwa in der Flamme gebildete Träger beider Vorzeichen bzw. vom Netz N_1 emittierte Elektronen zurücktreten. Daß die Beteiligung von Elektronen aus N_1 (im Falle b) nicht wesentlich ist, geht daraus hervor, daß dieser Strom auch mit wassergekühlter Elektrode auftritt[2]). Daß außerdem die Volumwirkung der reinen Flamme gegen die Grenzzonenwirkung zurücktritt, zeigen Beobachtungen, die mit der aus Fig. 13 ersichtlichen Anordnung zweier Netze ausführbar sind. Wird

Fig. 14. Zusammenhang von Stromstärke und Elektrodenspannung in der Flamme des Rostbrenners.

[1]) Beobachtet von Herrn cand. phys. K. VOGT im Physikalischen Institut Heidelberg.

[2]) E. ZACHMANN, Ann. d. Phys. 74, 494. 1924.

nämlich zwischen Brenner und N_2 ein elektrisches Feld angelegt, welches die Elektronen der Verbrennungszone beschleunigt, ihre positiven Träger dagegen zurückhält, so tritt zwischen N_1 und N_2 eine erhebliche Stromstärke auf, falls N_1 gegenüber N_2 auf positive Spannung gebracht wird, während bei Umkehrung dieses Meßfeldes die meßbare Stromstärke auf weniger als 1 v. H. der vorhergehenden zurückgeht und die Feldverhältnisse in beiden Fällen wegen der Gleichartigkeit der Elektroden keine erheblich verschiedenen sind.

Eine ähnliche Verschiedenheit zeigen die Absolutwerte der Stromstärken bei den Kurven a und b der Fig. 14. Man möchte geneigt sein, hieraus auf ein erhebliches Vorherrschen der negativen Elektrizitätsträger überhaupt zu schließen. Jedoch ist zu berücksichtigen, daß bei diesem Meßverfahren mit der Umkehrung des Feldes auch eine wesentliche Veränderung seiner Verteilung verbunden sein kann und daß hiervon die verfügbare Trägerzahl stark abhängt. Es wird sich zeigen (vgl. **100**), daß in der Tat die Stromfeldkurven ein ganz anderes Bild liefern als die hier betrachteten Stromspannungskurven.

Es geht aus dem Vorstehenden auch hervor, daß der Brenner nicht einfach als kalte Elektrode in dem Sinne der unter **26** gegebenen Definition angesehen werden kann. Es ist zwar das eine Merkmal der kalten Elektrode, die stets einen beträchtlichen Spannungsabfall verursachende gekühlte Gasschicht, vorhanden, nicht aber das andere, daß die Elektrode, zu welcher wir hier die aufgelagerte Verbrennungszone rechnen, keine Trägerquelle sei. Wenig übersichtlich werden die Verhältnisse dann, wenn der blaue Konus sich stärker in das Volumen der Flamme hinein erstreckt, wie das bei der gewöhnlichen Bunsenflamme der Fall ist. Es ist verständlich, daß in solchen Fällen die Stromstärke bei gegebener Elektrodenspannung in wenig durchsichtiger Weise sehr stark von der jeweiligen Anordnung der Elektroden abhängen wird.

77. Wird dem als negative Elektrode wirkenden Brenner an Stelle des oben benutzten Netzes ein dünner Platindraht als zweite Elektrode gegenübergestellt, so werden die im Flammeninneren auftretenden Felder so stark herabgesetzt, daß ein Sättigungsstrom wie bei Kurve a der Fig. 14 nicht mehr zu erwarten ist und die Stromstärke also dauernd wächst[1]).

78. Wird zur Stromstärkemessung die Flamme mit zwei vertikalen Elektroden versehen und der Brenner selbst nicht absichtlich als Elektrode benutzt, so kommt es offenbar nicht nur auf den Abstand und die Temperatur der Elektroden sondern auch, was kaum beachtet worden ist,

[1]) Vgl. E. Warburg, Ann. d. Phys. 2, 303. 1900.

auf die Lage jeder Elektrode zum blauen Konus und auf das jeweilige Potential des Brenners an. Dieser stellt hierbei im allgemeinen eine störende dritte Elektrode dar, deren Einfluß groß werden kann, wenn infolge großer Verschiedenheit der Potentiale oder infolge eines wenig geschlossenen Meßfeldes ein Übertreten der Kraftlinien des letzteren zum Brenner oder auch zum blauen Konus begünstigt wird. Als vorteilhaft ist demgegenüber die Isolierung des Brenners zu betrachten. Jede Unsymmetrie der Anordnung macht sich in mehr oder weniger großer Verschiedenheit der Ströme beider Richtungen geltend, die beim Umpolen der Elektroden auftreten. Es ist hier im allgemeinen berechtigt, Mittelwerte zu bilden. Da die Stromstärke in der reinen Flamme überwiegend durch die aus der Verbrennungszone in das Meßfeld gelangenden Elektrizitätsträger bestimmt wird, so ist bei der hier betrachteten Elektrodenanordnung Sättigungsstrom ebensowenig zu erwarten wie im zuvor (77) besprochenen Fall.

In Tab. 2 und 3 findet sich der Gang der Stromstärke mit der Elektrodenspannung, wie er im inneren Flammenmantel der gewöhnlichen Bunsenflamme beobachtet worden ist und zwar im ersten Fall mit zwei auf Gelbglut befindlichen gleichen Platinblechen in 5,6 mm Abstand[1]), im zweiten Fall mit zwei kleinen, konaxialen Zylindern aus Platin-Iridium bei nur 2 mm Wandabstand als Elektroden[2]) (vgl. die spätere Fig. 22).

Tabelle 2.

Elektrodenspannung Volt	0,028	0,114	1,14	7,80	29,2	58,4
Stromstärke Wb.[3])	0,2	1,1	4,7	10,9	21,2	$34 \cdot 10^{-8}$

Tabelle 3.

Elektrodenspannung Volt	0,28	0,52	0,80	1,09	2,52	5,66
Stromstärke Wb.	0,56	1,18	1,77	2,26	3,13	$5,47 \cdot 10^{-8}$

Die kleineren Stromwerte der letzten Tabelle erklären sich aus dem engeren und geschlosseneren Meßfeld. Die Elektrodenwirkung ist bei beiden Messungen vermutlich unerheblich gewesen (vgl. 72). Der Gang der Stromstärke ist in beiden Fällen ein sehr ähnlicher. Auf einen an-

1) S. ARRHENIUS, Ann. d. Phys. u. Chem. 42, 30, 33. 1891.

2) A. SMITHELLS, H. M. DAWSON und H. A. WILSON, Phil. Trans. A. 193, 98. 1900.

3) 1 Wb. (Weber) = 1 Amp.

fänglich verhältnismäßig raschen Anstieg folgt ein langsameres Weitersteigen, und eine Andeutung von Sättigung ist nicht vorhanden (vgl. die graphische Darstellung in den späteren Figuren 19 und 22).

79. Mit abnehmendem Elektrodenabstand nimmt die Feldstärke in der Flammenschicht erst langsam, dann stärker zu (**98**, **100**), und der Charakter der soeben betrachteten Stromspannungskurven ändert sich in der Weise, daß der verlangsamte Anstieg bei höheren Spannungen über eine Inflexion wieder in schnelleren Anstieg übergeht. Es wird hierdurch das Hinzukommen einer neuen Trägerquelle, die Trägerbildung durch stark beschleunigte primäre Elektrizitätsträger, angezeigt, wie dies in ganz analoger Weise im Falle der lichtelektrischen Wirkung an Leiteroberflächen im Gasraum zu beobachten ist[1]). Der Kurvenverlauf wird durch die Kurve I der Fig. 15 veranschaulicht, welche für einen Elektrodenabstand von 0,16 mm in der reinen Bunsenflamme gefunden worden ist[2]).

Fig. 15. Stromstärke und Elektrodenspannung bei kleinem Elektrodenabstand in der reinen Bunsenflamme.

Der Gang der Stromstärke mit dem Elektrodenabstand bei festgehaltener Elektrodenspannung ist dadurch ausgezeichnet[3]), daß die Stromstärke mit von kleinsten Werten an wachsendem Abstand zunächst bis zu einem Minimum abnimmt und dann wieder ansteigt um so mehr, je höher die Elektrodenspannung ist.

80. Eine besonders starke Vermehrung erfährt die Feldstärke in der Flammenschicht zwischen den Meßelektroden, wenn die Kathode mit einer Oxydschicht eines Erdalkalimetalles überzogen wird, die in der Flamme zum Glühen kommt. Es wird der Kathodenfall dadurch nahe vollständig beseitigt und eine fast homogene Verteilung des Feldes über die Meßschicht hergestellt (vgl. § **3** c). Gleichzeitig wird

[1]) Vgl. P. Lenard u. A. Becker, Lichtelektrische Wirkung, dieses Handbuch, Bd. XXIII 2, Kap. III.

[2]) F. L. Tufts und J. Stark, Phys. ZS. **5**, 252. 1904.

[3]) N. H. Ricker, Phys. Rev. (2) **8**, 626. 1916.

die freie Elektronenzahl in der Flamme beträchtlich gesteigert, so daß bei höherer Elektrodenspannung auch mit erheblicher Neubildung von Trägern im Flammenvolum zu rechnen ist. Die Kurve II der Fig. 15 zeigt beispielsweise die Veränderung, welche die Kurve I bei festgehaltenem Elektrodenabstand dadurch erfährt, daß die Kathode mit Calciumoxyd bedeckt wird. Die Stromstärke kann, wie die Maßstäbe zeigen, auf weit mehr als das hundertfache steigen[1]).

Fig. 16. Stromstärke und Elektrodenspannung mit Oxydkathode in der reinen Bunsenflamme.

Wird jetzt der Elektrodenabstand verändert, so verschiebt sich der Wendepunkt der Kurven nahe proportional, wie dies zu erwarten ist (Fig. 16[2]).

Nach Überschreiten des Wendepunktes steigt die Stromstärke sehr rasch an; gleichzeitig beobachtet man eine Zunahme der Glühintensität der Kathode, und plötzlich stellt sich zwischen den Elektroden ein Lichtbogen ein. Fig. 17[2]) zeigt für 3 verschiedene Elektrodenabstände diese Umwandlung des Flammenstroms in den Lichtbogen bei 5000 Ω Vorschaltwiderstand. Der Übergang findet bei einer um so kleineren elektromotorischen Kraft statt, je kleiner der Elektrodenabstand und der benutzte Vorschaltwiderstand ist.

Fig. 17. Stromstärkesteigerung bei großen Spannungen mit Oxydkathode.

81. Stromstärkemessungen in der reinen Flamme sind

---

[1]) Vgl. auch G. MOREAU, Ann. de chim. et phys. (8) 24, 289. 1911.
[2]) Nach F. L. TUFTS und J. STARK, Phys. ZS. 5, 253. 1904.

auch bei sehr großen Elektrodenabständen, bis zu 18 cm, ausgeführt worden[1]). Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 18. An der Röhre B eines Bunsenbrenners wird eine horizontale Röhre T aus geschmolzenem Quarz angeschlossen, die auf 20 cm Länge eine Reihe von 40 kleinen Löchern trägt, über denen mit ebenso vielen niedrigen Kegeln eine breite, 4 cm hohe, nichtleuchtende Flamme brennt, in welche zwei Platin-

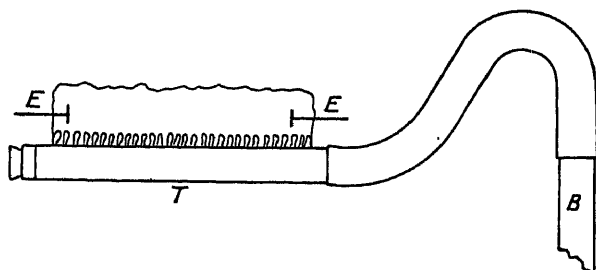



Fig. 18. Lange Flamme eines Quarzbrenners.

elektroden E E mit variablem Abstand eingesetzt werden. Man kann hier mit einer nahe gleichförmigen, auf die Trägerabgabe aus den blauen Kegeln der Verbrennungszone zurückführbaren Leitfähigkeit der Flamme rechnen, und der Widerstand der Flamme tritt gegenüber demjenigen an den Elektroden um so merklicher hervor, je größer die Elektrodenabstände gewählt werden.

Das Ergebnis der Messungen zeigt Tab. 4 für fünf verschiedene Elektrodenabstände.

Tabelle 4.

Zusammenhang der Stromstärke mit der Spannungsdifferenz und dem Abstand der Elektroden.

Elektrodenabstand	1 cm	4,5 cm	9 cm	13,5 cm	18 cm
Elektrodenspannung	Stromstärke (1 = 8,8 · 10^{-9} Wb.)				
600	310	304	295	280	270
400	255	247	240	230	215
200	175	170	165	155	143
120	130	125	115	104	90
40	67	64	57	53	48
20	42	39	35	32	29
10	22	20	16	14	13
4	9	8	7	6	5,3
2	5	4,7	4	3,5	3

[1]) H. A. Wilson, Phil. Mag. (6) 10, 476. 1905.

Die Stromstärke nimmt mit wachsendem Elektrodenabstand etwas ab. Ihren Gang mit der Elektrodenspannung E hat man versucht, durch die Formel

$$E = \frac{I^2}{B^2} + A \cdot I \cdot d$$

darzustellen, wo A und B Konstanten sind und d den Elektrodenabstand bezeichnen soll. Auf die Begründung und den physikalischen Inhalt des Ausdruckes wird später (**108**) einzugehen sein. Es kann hier noch bemerkt werden, daß die Wiedergabe der Beobachtungen durch ihn nur eine rohe Annäherung bedeutet; den eigentümlichen Gang der Stromstärke mit dem Elektrodenabstand bei kleinsten Werten des letzteren (**79**) vermag er überhaupt nicht darzustellen. Nach dem in den Abschnitten **75**—**78** Vorausgeschickten wird im allgemeinen dem Versuch einer formelmäßigen Darstellung der unter teilweise wenig einfachen Bedingungen gewonnenen Stromspannungskurven kaum erhebliche theoretische Bedeutung zukommen können. Die Annäherung, mit der solche Ausdrücke einen bestimmten, wesentlichen Grundvorgang in der Flamme quantitativ zu erfassen vermögen, wird jeweils davon abhängen, wie weit der betreffende Vorgang bei den Bedingungen des Versuches überwiegenden Einfluß auf die beobachtete Gesamterscheinung ausübt.

b) Die Stromstärke in Salzflammen.

82. Um aus den Stromstärkemessungen in Salzflammen den dem Salz- bzw. Metallgehalt allein zukommenden Anteil zu gewinnen, muß die Wirkung der reinen Flamme in Abzug gebracht werden. Das bisher meist benutzte Verfahren besteht darin, daß unter festgehaltenen äußeren Versuchsbedingungen die Strom-Spannungskurve zunächst für die reine und dann für die metalldampfhaltige Flamme beobachtet und hierauf die Differenz der jeweils zur gleichen Elektrodenspannung gehörigen Stromwerte gebildet wird. Um Verschiedenheiten in der Luftzuführung zur Flamme in beiden Fällen auszuschließen, wird auch die reine Flamme in Verbindung mit dem Zerstäuber benutzt, der für diesen Fall mit reinem, destillierten Wasser an Stelle der Salzlösung beschickt wird.

Dieses Eliminationsverfahren kann nur dann als einwandfrei gelten, wenn durch den Metalldampf die Feldverhältnisse in der Flamme keinerle Änderung erfahren, wie das bei Benutzung gekühlter Elektroden und in einiger Annäherung auch bei Verwendung besonderer Elektrodenflammen (vgl. **86**) in der Tat zutrifft. Werden glühende Elektroden

benutzt, deren Umgebung durch den Metalldampf eine Veränderung erfährt, die ihrerseits zu einer Änderung der Feldverhältnisse in der Flamme führt, so ist das Verfahren fehlerhaft. Es sind in diesem Falle nicht diejenigen Stromstärken der reinen und der salzhaltigen Flamme einander zuzuordnen, die zur gleichen Elektrodenspannung, sondern diejenigen, die zur gleichen Feldstärke gehören. Der Unterschied der Ergebnisse beider Verfahren kann allerdings bisweilen praktisch geringfügig bleiben, wenn die Stromstärke in der reinen Flamme nur ein sehr kleiner Bruchteil derjenigen in der Salzflamme ist. Dies rechtfertigt es, daß wir bei mehreren der im folgenden erwähnten Untersuchungen von der aus dem erstgenannten Eliminationsverfahren herrührenden geringen Unsicherheit der Versuchswerte absehen.

83. Erste systematische Stromstärkemessungen[1]) in Salzflammen und mit der schon (unter 78) erwähnten Anordnung zweier auf Gelbglut befindlicher Platinbleche, die in 5,6 mm Abstand voneinander vertikal in der Bunsenflamme standen, ausgeführt worden, wobei das zu untersuchende Salz als Lösung in die Flamme zerstäubt wurde. Die in die Flamme eintretende Salzmenge betrug bei Verwendung einer Normallösung durchschnittlich etwa $0{,}2 \cdot 10^{-5}$ gr. Mol./Minute. Trotz möglichst symmetrischer Anordnung der Bleche zeigte sich die Stromstärke nicht ganz unabhängig von der Stromrichtung, so daß es erforderlich wurde, beide Stromrichtungen zu untersuchen und Mittelwerte zu nehmen. Die Tab. 5 zeigt diese Verhältnisse auszugsweise für den Fall der Zerstäubung einer Normallösung $NaOH$ in die Flamme.

Tabelle 5.

n-NaOH zerstäubt.

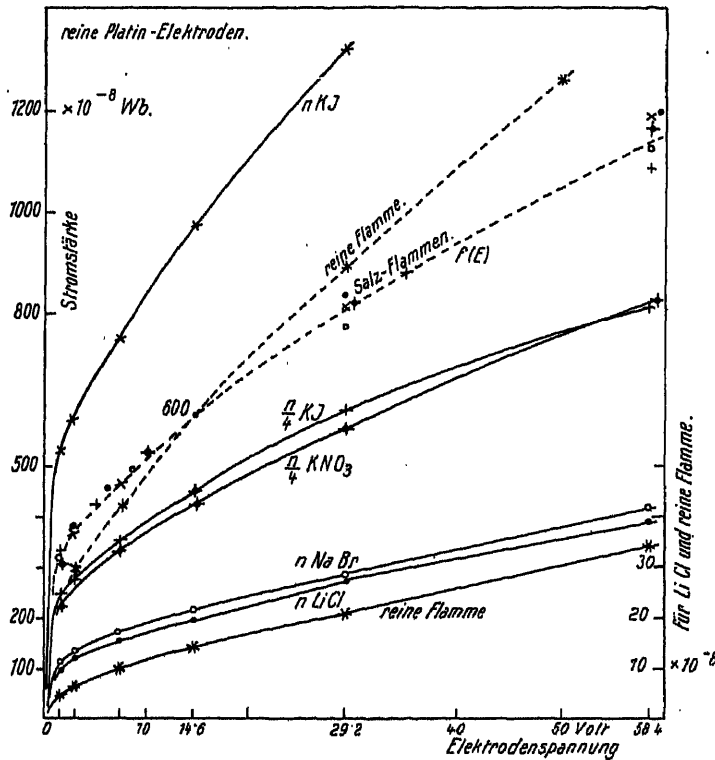
Elektrodenspannung	Volt	0,028	0,114	0,57	1,14	7,80	20,2	58,4
I +		9,1	24,5	65,3	74,0	121	197	280
I −		1,5	18,7	58,8	66,4	99	175	248
Mittel I	Wb.	5,3	21,6	62,0	70,2	110	186	$264 \cdot 10^{-8}$

Die bei den gleichen Spannungen in der reinen Flamme gemessenen Werte haben wir in der früheren Tab. 2 verzeichnet. Sie betragen bei kleinen Spannungen nur wenige Hundertteile derjenigen in der Natriumflamme, während sie bei größeren Spannungen relativ erheblicher in Betracht kommen. Bei allen folgenden Angaben über Slazflammen

[1]) S. Arrhenius, Bihang Stockholm. Akad. 8. Okt. 1890; Wiener Ber. II. 99, 731. 1890; Ann. d. Phys. u. Chem. 42, 18. 1891.

; die Wirkung der reinen Flamme als (in oben erwähnter, nicht immer nwandfreier Weise) subtrahiert zu betrachten.

Den Zusammenhang zwischen Stromstärke und elektro- otorischer Kraft zeigt die Fig. 19[1]) für eine Reihe verschiedener Salze. Wie auch aus Tab. 5 ersichtlich ist, besteht bei sehr kleinen Spannungs- fferenzen zwischen den Elektroden — unter etwa 0,1 Volt — ein sehr ihe linearer Zusammenhang, wie er der Gültigkeit des Ohmschen Ge-

ig. 19. Stromstärke und Elektrodenspannung in Salzflammen (Arrhenius).

etzes entspricht und bereits in der älteren Literatur erkannt worden rar. Bei größeren Spannungen aber verschwindet die Proportionalität öllig; der Strom steigt langsamer, aber dauernd mit wachsender pannung an.

Aus dem Vergleich dieses Anstieges bei den verschiedenen Salzen rgibt sich, daß derselbe für alle untersuchten Salze nahe der gleiche

[1]) Gezeichnet nach den Angaben von Arrhenius, a. a. O.; vgl. A. Becker, iraetz' Handbuch 3, 448. 1920.

ist und durch die (gestrichelte) Kurve f (E) dargestellt werden kann, welche aus den Einzelkurven dadurch gewonnen ist, daß man ihre Ordinaten mit einem für jedes Salz konstanten Faktor multipliziert, der die Stromstärken für eine beliebig gewählte Elektrodenspannung in Übereinstimmung bringt (im gegenwärtigen Fall für 14,6 Volt die Stromstärke $600 \cdot 10^{-8}$ Wb. ergibt). Es zeigt sich aus der Lage der verschiedenen Kurvenpunkte, daß diese Übereinstimmung auch bei allen anderen Spannungen nahe erhalten bleibt. Diese Feststellung hat zu dem Schluß geführt, daß die Stromstärke für alle Alkalisalze und beliebige Konzentration (die bei den vorliegenden Versuchen durchweg wenig hoch war) die gleiche Funktion der elektromotorischen Kraft E sei und also durch $I = k \cdot f(E)$ dargestellt werden könne, wo nur k von Salz und Konzentration abhängen würde.

Fig. 20. Zylinderfeldanordnung zu Stromstärkemessungen in der Flamme.

84. Ähnliche Beobachtungen bei durchschnittlich größeren Salzkonzentrationen der Flamme — bei Zerstäubung einer Normallösung traten etwa $4{,}5 \cdot 10^{-5}$ gr Mol. Salz in der Minute in die Flamme ein, d. i. das 20fache gegenüber der vorhergehenden Arbeit — sind mit einer Anordnung ausgeführt worden[1]), die durch Fig. 20 veranschaulicht wird. Im inneren Mantel der Bunsenflamme befinden sich als Elektroden zwei konaxiale Platin-Iridiumzylinder D, E von etwa 1,5 cm Höhe und 2 mm Wandabstand, die durch starke, von Porzellanröhren getragene Platindrähte in unveränderlicher Lage gehalten werden. Die Flamme ist von einem, unten abgeschlossenen Glaszylinder G umgeben, der oben durch eine Glimmerscheibe S abgedeckt ist, welche eine zentrale Öffnung besitzt, durch welche die Flamme hindurchbrennt. Zu den Messungen sind nur Elektrodenspannungen im Bereich von 0 bis 6 Volt benutzt worden, bei denen der Kathodenfall und damit auch seine Veränderlichkeit unter der Einwirkung der Salze noch nicht so stark ausgeprägt ist wie bei höheren Spannungen (vgl. **98**, **105**).

Wegen der bei Zylinderelektroden unvermeidlichen Verschiedenheit der Elektrodengröße macht sich eine starke Unsymmetrie der Strom-

[1]) A. Smithells, H. M. Dawson und H. A. Wilson, Phil. Trans. A. **193**, 89. 1900; ZS. f. phys. Chem. **32**, 303. 1900.

stärke bei Änderung der Stromrichtung geltend, wie dies an dem Beispiel der Fig. 21 zu sehen ist. Die Stromstärke ist erheblich größer, wenn der größere der beiden Zylinder Kathode ist, wie das auch nach älterer Kenntnis zu erwarten ist. Der relative Verlauf beider Kurven ist aber ganz der gleiche, so daß es berechtigt ist, wie die Beobachter, allerdings ohne diese Begründung, es tun, die Stromwerte beider Richtungen zu einem Mittel zu vereinigen. Wird die Mittelwertskurve der Fig. 21 mit Hilfe eines konstanten Faktors auf die Höhe der oberen Kurve gebracht, so erhält man die durch Ringe (o) bezeichneten Punkte, die praktisch vollständig mit der beobachteten Kurve zusammenfallen.

Fig. 21. Unsymmetrie der elektrischen Strömung im Zylinderfeld.

Den Verlauf der für eine Reihe verschiedener Alkalisalze beobachteten Stromspannungskurven zeigt auszugsweise die Fig. 22, in welcher gleichzeitig die unter gleichen Versuchsbedingungen für die reine Flamme gefundene Kurve (vgl. Tab. 3) eingetragen ist. Die anfängliche Proportionalität von Strom und Spannung tritt hier deutlich hervor. Der weitere Verlauf der Kurven ist bei kleinen Konzentrationen in guter Übereinstimmung mit demjenigen der Kurven der Fig. 19, die auch alle, wie wir zeigten, relativ geringen Konzentrationen der Flamme angehören. Bei größeren Konzentrationen ist der Anstieg weniger steil und ausgesprochen geradlinig. Es wird hier auch im Gegensatz zu dem Befund bei kleinen Konzentrationen (gleichartiges Verhalten der verschiedenen Salze des gleichen Metalls) ein deutlich individuelles Verhalten der verschiedenen Salze angezeigt.

Daß der lineare Stromanstieg auch bis zu sehr hohen Elektrodenspannungen verfolgbar ist, geht aus den Kurven der Fig. 23 hervor, die mit ebenen Platinelektroden verschiedenen Abstandes, der beigeschrieben ist, bis zu 360 Volt fortgeführt sind[1]).

85. Die genannten Untersuchungen haben das Gemeinsame, daß die in die Flamme eingeführten Salzdämpfe mit glühenden Elektroden

[1]) H. A. Wilson, Phil. Trans. A. **192**, 503. 1899.

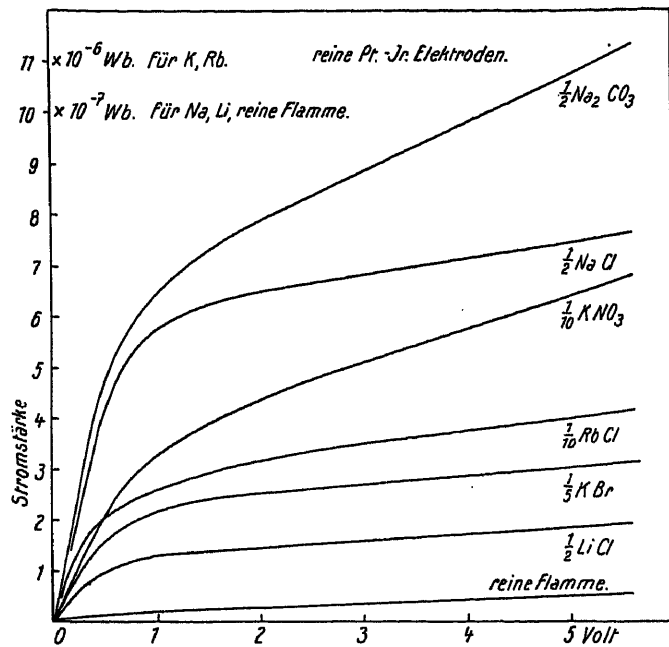



Fig. 22. Stromstärke und Elektrodenspannung in Salzflammen im Zylinderfeld.

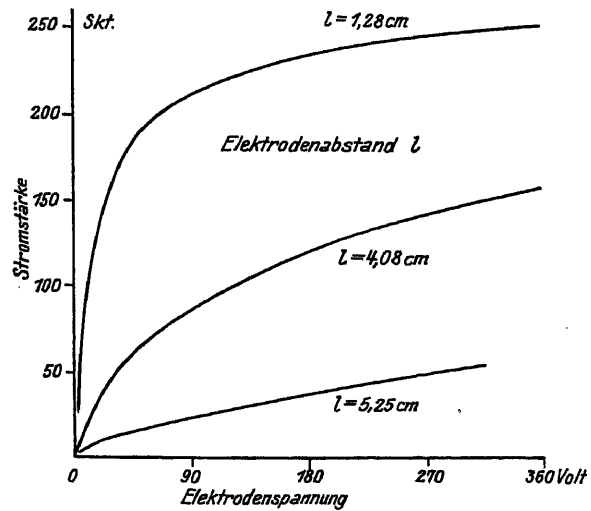



Fig. 23. Die Stromstärke in Salzflammen bei großen Elektrodenspannu

in Berührung kommen und daß die Beobachtungen infolgedessen sich nicht einfach auf die Volumwirkung beziehen, sondern daß gleichzeitig Einflüsse der Dämpfe auf die Elektroden vorliegen, daß es sich also um eine wenig einheitliche Gesamterscheinung handelt (vgl. 73), die einen sicheren Schluß auf den quantitativen Ablauf der reinen Einzelvorgänge erheblich erschwert.

Die Bearbeiter[1]) der zweitgenannten Untersuchung prüften an ihren Ergebnissen zunächst die Anwendbarkeit der theoretisch begründeten Beziehung zwischen Stromstärke I und Elektrodenspannung E, welche für die Elektrizitätsleitung in gewöhnlichen Gasen unter Voraussetzung eines homogenen Feldes zwischen den Elektroden entwickelt worden ist[2]) und welche in diesem Fall die Erfahrung mit guter Näherung beschreibt. Diese Beziehung lautet[3]) $I_m - i = k\frac{i^2}{E^2}$ oder, nach i aufgelöst,

$$i = E\left\{-\frac{E}{2k} + \sqrt{\frac{E^2}{4k^2} + \frac{I_m}{k}}\right\},$$

wo k eine Konstante und I_m eine Stromstärke ist.

Für sehr kleine Spannungen ergibt sich die Annäherung $i = E\sqrt{\frac{I_m}{k}}$, d. h. Proportionalität zwischen Strom und Spannung, wie dies auch in der Flamme beobachtet wird. Dagegen versagt die Formel bei größeren Spannungen grundsätzlich, sofern sie mit wachsendem E eine asymptotische Annäherung der Stromstärke an einen konstanten Grenzwert I_m, den sog. Sättigungsstrom, anzeigt, für dessen Vorhandensein bei Salzflammen kein Anzeichen besteht.

Um den Beobachtungen auch im Gebiet größerer Spannungen gerecht zu werden, ist versucht worden[4]). die beobachtete Stromstärke als eine Übereinanderlagerung zweier voneinander unabhängiger Ströme aufzufassen, von denen der eine durch die vorstehende Beziehung festgelegt sei, während der andere einfach dem Ohmschen Gesetz folge, so daß also der Gesamtstrom $I = i + k_1 \cdot E$ sei. Dann wird

$$\text{(85a)} \qquad I = \frac{E}{2k} \cdot \left\{2k \cdot k_1 - E + \sqrt{E^2 + 4kI_m}\right\},$$

---

[1]) A. Smithells, H. M. Dawson und H. A. Wilson, a. a. O.

[2]) J. J. Thomson und E. Rutherford, Phil. Mag. (5) 42, 392. 1896.

[3]) Näheres siehe z. B. A. Becker, Flammenleitung in Graetz' Handbuch 3, 449. 1920.

[4]) H. A. Wilson, Proc. Roy. Soc. London A. 64, 142. 1899.

d. i. ein Ansatz, der für kleine E wieder Proportionalität zwischen Stromstärke und Spannung anzeigt und für größere Spannungen den beobachteten linearen Weiterlauf der Stromstärke wiedergibt. Da aus den Versuchen hervorgeht, daß die Konstanten dieses Ausdruckes bei geringen Salzmengen in der Flamme von der Natur des Salzes nicht wesentlich abhängen, so entspricht der Ausdruck auch der unter **83** festgestellten Tatsache, daß im Sonderfall der kleinen Konzentrationen die Stromstärke für alle Salze als gleiche Funktion der elektromotorischen Kraft erscheint.

Die Notwendigkeit der Übereinanderlagerung zweier voneinander unabhängiger Ströme, die sich hier rein empirisch ergeben hat, ent-

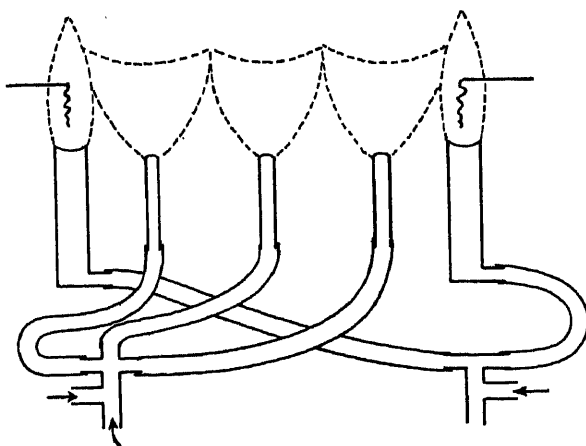



Fig. 24. Flammenkombination.

springt offenbar der Tatsache, daß die Erscheinung, die darzustellen versucht wird, wie schon oben hervorgehoben, das Ergebnis der Übereinanderlagerung zweier verschiedener Einzelvorgänge, der Volum- und der Elektrodenwirkung ist, welch letztere demnach dem durch das Ohmsche Gesetz festgelegten zweiten Summanden der Stromstärke zuzuordnen ist.

86. Eine Möglichkeit, die Elektrodenwirkung weitgehend zu beseitigen, bietet die schon frühzeitig versuchte Verwendung einer Flammenkombination[1] (Fig. 24), d. i. einer Reihe sich berührender Flammen, von denen die äußeren die Elektroden aufnehmen und unter festgehaltenen Versuchsbedingungen brennen, während die inneren mit dem jeweils der Untersuchung unterworfenen Salz beschickt werden.

[1]) F. L. Tufts, Phys. ZS. **5**, 77. 1904.

Eine solche, dem genannten Zweck entsprechende Anordnung kann in erster Näherung schon mit zwei sich berührenden Flammen, von denen jede eine Elektrode enthält, erzielt werden, wenn die Verhältnisse in der Kathodenflamme konstant gehalten und also die zu untersuchenden Salze in die Anodenflamme eingeführt werden. Da hierbei allerdings ein Einfluß der Metalldiffusion von der einen Flamme in die andere kaum ganz zu beseitigen ist, ist die Verwendung von mindestens drei Flammen vorteilhafter.

Da in diesen Fällen immer nur verhältnismäßig große Elektrodenabstände in Betracht kommen können, ist hier mit wenig homogenen Verhältnissen längs der Strombahn zu rechnen. Die namentlich an den Berührungsflächen der einzelnen Flammen vorhandenen Inhomogenitäten würden bei Benutzung einer einzigen, langen Flamme (vgl. Fig. 18) zwar zu vermeiden sein; es würde aber dann die auf begrenzte Volumteile berechnete Salzbeschickung der Flamme auf Schwierigkeiten stoßen.

87. Wesentliche Voraussetzung der Anwendung der hier genannten Versuchsweise ist die, daß die Stromstärke durch die Einführung der Salzdämpfe in die Mittelflammen bzw. in die Anodenflamme überhaupt eine mit Sicherheit feststellbare Änderung erfährt. Das Zutreffen dieser Voraussetzung hängt in erster Linie von den Verhältnissen in der Kathodenflamme ab.

a) Ist die Kathode ein reines Metall in einer reinen Flamme, so liegt der Spannungsabfall zwischen den Elektroden weit überwiegend in der unmittelbaren Kathodennähe (vgl. I § 2), und der „Widerstand“[1]) längs der Flammenschicht ist so gering, daß eine weitere Verringerung desselben durch eingeführte Salzdämpfe den Gesamtstrom nicht merkbar verändern kann, wie dies in solchem Falle tatsächlich beobachtet[2]) und damals fälschlicherweise im Sinne fehlender Volumwirkung gedeutet worden ist. So erklärt sich auch die andere Beobachtung, daß die Stromstärke in gewissen Grenzen vom Elektrodenabstand, d. h. von der Länge der zwischengeschalteten Flammenschicht unabhängig erscheinen kann, woraus man ebenfalls auf ein Fehlen von Volumwirkung glaubte schließen zu müssen[3]).

b) Eine beträchtliche Stromstärkevermehrung findet, wie das schon frühzeitig (vgl. Kap. I 7, 8) erkannt worden war, dann statt, wenn Metalldampf aus benachbarten Flammenteilen zur

---

[1]) Über diese Bezeichnung gilt auch hier das im Kap. I (7) Gesagte.

[2]) G. MOREAU, C. R. 135, 898, 1326. 1902; Ann. de chim. et phys. (7) 30, 5. 1903; Journ. de Phys. (4) 2, 558. 1903.

[3]) H. A. WILSON, Proc. Roy. Soc. London A. 65, 120. 1899; Phil. Trans. A. 192, 499. 1899; Phys. ZS. 1, 387. 1900.

Kathode diffundiert. Es wird dies durch die Kurve A der Fig. 25[1]) veranschaulicht, die die jeweils auftretende Stromstärke angibt, wenn eine Salzperle zwischen den beiden Elektroden verschoben wird, so daß der von der Perle aufsteigende Dampfstreifen, dessen mittlere Lage durch die Abszisse angegeben ist, in mehr oder weniger große Nähe zur Kathode kommt. Die Erscheinung ist die Folge einer Verringerung des Kathodengefälles durch eine vermehrte Elektronenemission der Kathode.

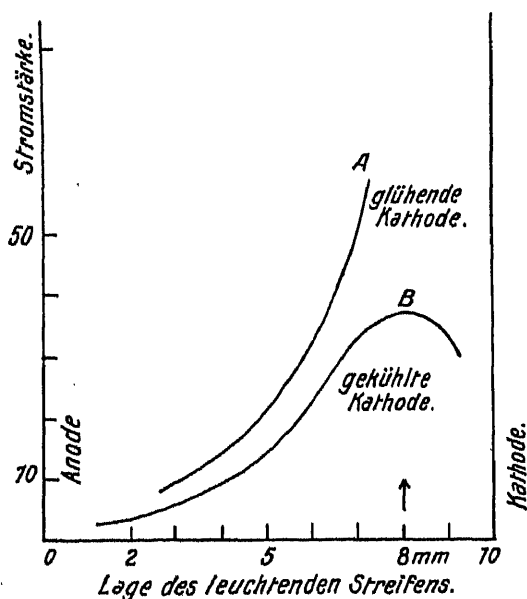



Fig. 25. Metalldampfstreifen an verschiedenen Stellen zwischen den Elektroden.

Der Einfluß des Metalldampfes tritt zurück, wenn die Kathode gekühlt ist. Es findet in diesem Fall, wie die Kurve B der Fig. 25 zeigt, nur ein begrenztes Ansteigen bis zu einem Maximum statt, das derjenigen Lage des Dampfstreifens entspricht, wo er gerade die Kathode berührt, während weiteres Verschieben der Perle wieder zu einer Abnahme des Stromes führt, sobald ein Teil des Dampfstreifens durch Heraustreten aus dem Feld der Elektroden unwirksam wird. Damit ist die ältere Kenntnis, nach der eine Steigerung der Kathodentemperatur zu einer Erhöhung der Stromstärke führt, dahin ergänzt, daß auch der Einfluß der Dämpfe auf die Kathode mit deren Temperatur wächst.

c) Die beobachtete Erscheinung der erheblichen Stromsteigerung bei Bespülung der Kathode mit Salzdampf hat schon Hittorf veranlaßt, zur weiteren Erhöhung der Wirkung eine Salzperle als Kathode zu verwenden (vgl. 8). Hierdurch wird nach der schon von ihm im wesentlichen zutreffend gegebenen Deutung der „Gesamtwiderstand" der Strombahn infolge der besonders großen Verringerung des kathodischen Widerstandes soweit herabgesetzt, daß der „Widerstand" der Flamme selbst relativ mehr ins Gewicht fällt und eine Änderung des letzteren durch jede Einwirkung auf das Flammenvolum jetzt die

[1]) Nach E. N. da C. Andrade, Diss. Heidelberg 1911, S. 47, 48.

Stromstärke viel stärker beeinflussen kann als sonst. Dies tritt um so deutlicher zutage, wenn anderseits der Flammenwiderstand möglichst hohe Werte besitzt, wie das namentlich bei der Flammenkombination der Fall ist.

d) Zum gleichen Ergebnis der Herabsetzung des Kathodenwiderstands führt die Verwendung von Oxydkathoden. Es ist schon bei den ersten quantitativen Strommessungen in Salzflammen die auffallende Beobachtung gemacht worden[1]), daß bei Zerstäubung von Salzen des Magnesiums, Calciums, Bariums und Strontiums die Stromstärke in der Flamme dauernd größer wird und auch nicht mehr die ursprünglichen kleineren Werte annimmt, wenn die Zerstäubung eingestellt wird. Es fand sich, daß sich die Elektroden in diesen Versuchen verunreinigen, indem sich auf ihnen eine feste Mischung aus Sulfid und Oxyd des Metalls des betreffenden Salzes abscheidet, die selbst stark stromvermehrend auf die Flamme wirkt. Eine Beseitigung dieser Elektrodenwirkung ist nur durch Auskochen der Metalle in Säuren und kräftiges Ausglühen zu erreichen. Später erst konnte gezeigt werden[2]), daß diese Wirkung der Oxyde der genannten Metalle, um die es sich im wesentlichen handelt, im Endeffekt auf demselben Vorgang beruht, auf den auch die Wirkung der Salzkathoden zurückzuführen ist.

e) Anodeneinfluß. — Wenn auch der Einfluß der Elektroden in der Bunsenflamme in der Hauptsache ein solcher der Kathode ist, so bleibt doch noch die Frage, ob der Zustand der Anode für die auftretende Stromstärke völlig belanglos ist. Man muß bei dieser Betrachtung zwei Fälle unterscheiden:

Der erste ist der, daß die Anode entweder außerhalb der Flamme sich befindet, oder innerhalb der Flamme so stark gekühlt ist, daß sie von den heißen Flammenschichten durch eine erheblich kältere Gasschicht getrennt ist. Es muß in diesem Fall innerhalb der kälteren Schicht, also unmittelbar an der Anode ein starkes Potentialgefälle, d. i. ein großer anodischer Widerstand auftreten, und dieser wird durch starke Temperaturänderungen der Anode beeinflußbar sein. Es ist dann also auch die Stromstärke vom Temperaturzustand der Anode in gewissen Grenzen abhängig[3]).

---

[1]) S. Arrhenius, Ann. d. Phys. u. Chem. 42, 42. 1891.

[2]) A. Wehnelt, Ber. phys.-med. Soz. Erlangen 1903, S. 150; Ann. d. Phys. 14, 425. 1904.

[3]) Vgl. hiermit die Auseinandersetzung zwischen H. Starke, Verh. d. D. Phys. Ges. 5, 364, 377. 1903; 6, 33. 1904 und E. Marx, Verh. d. D. Phys. Ges. 5, 441. 1903; 6, 121. 1904; auch P. Lenard, Heidelb. Akad. d. Wiss. A. 34. 1911.

Der zweite Fall ist derjenige, daß die Anode im Flammeninneren so stark erhitzt ist, daß eine rein thermische Veränderung der anliegenden Gasschichten weniger in Betracht kommt. Es wird zwar auch hier immer eine gewisse Kühlung und daher ein dadurch verursachter kleiner Anodenwiderstand anzunehmen sein. Daß er tatsächlich gegenüber dem Kathodenwiderstand meist sehr klein ist, steht nach allen Beobachtungen außer Zweifel. Auf die Stromstärke kann er also ebenso wie der kleine Flammenwiderstand nur dann merklichen Einfluß haben, wenn er gegen den Kathodenwiderstand nicht stark zurücktritt. In der Tat war er schon früh (7) gerade dadurch nachweisbar geworden, daß als Kathode eine Salzperle benutzt wurde. Es bleibt nun noch die Frage, ob das Anodengefälle auch durch rein elektrische Vorgänge beeinflußbar ist, wie dies in sehr erheblichem Maße für die Kathode zutrifft. Da aus den Beobachtungen hervorgeht, daß weder die Verwendung eines Erdalkalioxydes als Anode noch die Bespülung derselben mit einem Alkalimetalldampf eine wesentliche Änderung der Stromstärke ergeben, so müssen besondere elektrische Beeinflussungen der Vorgänge an der Anode zum mindesten als geringfügig bezeichnet werden, was bei der großen Beweglichkeit der negativen Elektrizitätsträger auch verständlich ist.

Gerade entgegengesetzte Eigenschaften bezüglich der Bedeutung von Kathode und Anode zeigt die Chlorflamme[1]). Auch sie besitzt ausgesprochene Unipolarität der Stromleitung, aber mit dem Unterschiede, daß hier das größere Potentialgefälle an der Anode ist und infolgedessen der Zustand der letzteren die Stromstärke viel mehr beeinflußt als derjenige der Kathode (Vgl. **105 a**, **131** u. **169 a**).

88. Durch diese Feststellungen ist der Weg vorgezeigt, auf dem die Untersuchung der Volumwirkung mit Hilfe einer Flammenkombination erfolgreich durchführbar ist. Die Elektroden müssen derart beschaffen sein, daß der überwiegende oder zum mindesten ein nicht geringer Teil des gesamten Spannungsabfalles auf das Dampfvolumen der Flamme entfällt. Dies wird am ehesten und vorteilhaftesten durch Benutzung einer Oxydkathode in einer reinen Außenflamme[2]) erreicht, während die Salze entweder in die Anodenflamme oder, bei Verwendung mehrerer Flammen, in die Mittelflammen zerstäubt werden.

Das elektrische Feld zwischen den Elektroden kann hier bei günstiger Anordnung als nahe homogen betrachtet werden, so daß die Feldstärke

---

[1]) J. Franck und P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 328. 1911.

[2]) Über das Verhalten einer Oxydkathode in der Salzflamme siehe G. Moreau, Ann. de chim. et phys. (8) **24**, 289. 1911.

in Annäherung der Elektrodenspannung proportional wird und daher relative Werte der Leitfähigkeit auch ohne Kenntnis des Feldes ermittelbar sind. Um den Beitrag der Elektroden zur Flammenleitung auszuschalten, sind Parallelversuche mit salzfreien Mittelflammen erforderlich. Zu beachten bleibt, daß mit stark wachsender Leitfähigkeit des Dampfes, wie beispielsweise bei Verwendung wenig verdünnter Kaliumsalze, wieder eine Verschiebung des Spannungsgefälles vom Volumen nach den Elektroden stattfinden kann, so daß die Meßergebnisse dann nicht mehr ohne weiteres einer einfachen Deutung zugänglich sind.

§ 3. Die elektrische Feldstärke in der Flamme.

a) Allgemeines.

89. Betrachtet man die Flamme zwischen den Elektroden hinsichtlich ihrer dielektrischen Eigenschaften als homogen, so wird die Feldverteilung nach der Poissonschen Gleichung $\Delta\varphi = -4\pi\varrho$ durch die Raumdichte ϱ der freien Elektrizität und die Grenzbedingungen eindeutig dargestellt. Ist wie im Falle ebener Elektroden φ nur in einer Koordinatenrichtung (x) variabel, so wird $\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -4\pi e(n_1 - n_2)$ wenn n_1 und n_2 die Trägerzahl beider Vorzeichen in der Volumeinheit an der Stelle x bezeichnen. Die Integration ergibt

$$\frac{d\varphi}{dx} = -4\pi\int e(n_1 - n_2)\,dx + c = -4\pi\int\varrho\,dx + c. \tag{89a}$$

Die Feldstärke ist also unter Hinzunahme der Elektrodengefälle oder eines anderen ausgezeichneten Gefälles als Randwerte durch die Differenz $(n_1 - n_2)$ bestimmt, d. i. durch den Überschuß der an der betreffenden Raumstelle vorhandenen Dichte der Elektrizitätsträger des einen Vorzeichens gegenüber der Trägerdichte des entgegengesetzten Vorzeichens.

Ist sowohl die Art der Bildung als diejenige der Beseitigung der Elektrizitätsträger im betrachteten Volum bekannt, so kann auf dieser Grundlage die Spannungs- bzw. Feldverteilung theoretisch ermittelt werden. Dieses Problem ist für den Fall eines durch Bestrahlung leitend gemachten gewöhnlichen Gases eingehend behandelt worden. Im Falle der Flammenleitung wird man umgekehrt versuchen, aus der beobachtbaren Feldverteilung auf die elektrische Konstitution der Flamme zu schließen.

b) Meßmethode.

90. Zur Untersuchung der Feldverhältnisse in der Flamme kann man zwei Wege einschlagen, nämlich:

a) man mißt den Spannungsverlauf (φ als Funktion von x) in der Flamme und entnimmt nötigenfalls die Feldverteilung der erhaltenen Kurve durch Differentiation.

b) man mißt den Feldverlauf ($\frac{d\varphi}{dx}$ als Funktion von x) bzw. die Feldstärke an bestimmter Stelle direkt.

Hinsichtlich der Genauigkeit der Feldbestimmung besitzt das zweite Verfahren den Vorzug. Denn während hierbei die Spannungsdifferenz an zwei benachbarten Stellen unmittelbar gemessen wird, ist sie im ersten Fall das rechnerische Ergebnis aus zwei nacheinander ausgeführten Einzelmessungen, das infolge der unvermeidlichen zeitlichen Schwankungen des Flammenzustandes mit um so größerer Unsicherheit behaftet sein kann, je geringer die Differenz ist.

91. Das experimentelle Hilfsmittel für die Spannungsmessung ist die in die Flamme eingeführte Drahtsonde in Verbindung mit einem statischen Spannungsmesser, beispielsweise einem Ein- bzw. Zweifadenelektrometer oder einem Quadrantelektrometer. Das erstgenannte Verfahren bedient sich der Einfachsonde, die sich auf das Potential des betreffenden Flammenorts aufläd, während die eine der beiden Elektroden zusammen mit der Hülle des Meßinstruments im allgemeinen geerdet ist. Dem zweiten Verfahren dient die Doppelsonde, die aus zwei in geringem Abstand voneinendar in die Flamme eingeführten Drähten besteht, deren Spannungsdifferenz am Meßinstrument gemessen wird, das in solcher Schaltung zu benutzen ist, daß das Potential des Flammenorts nicht verändert wird.

92. Die Wirkung der Sonde in der Flamme beruht auf der glühelektrischen Emission von Elektronen. Ihre empfindliche Stelle ist der Ort stärkster Elektronenemission, d. i. bei reiner Metallsonde die heißeste Stelle. Damit die Sondenangaben scharf definierten Flammenorten zugeordnet werden können, muß diese Stelle möglichst punktförmig, d. h. wenig ausgedehnt, sein. Von Vorteil ist die Benutzung eines sehr kurzen, gegebenenfalls an seiner Spitze mit Erdalkalioxyd überzogenen, Platindrähtchens von nicht über 0,1 mm Dicke, das an das Ende eines etwas dickeren Platindrahtes, der als Träger dient, angeschweißt ist. Im Falle der Doppelsonde handelt es sich um zwei solcher Drähte, die in kleinem, festen Abstand voneinander isoliert sind. Zum Zweck der Ortsveränderung sind die Sonden am besten auf einem mikrometrisch verschiebbaren Schlitten befestigt.

93. Die Voraussetzungen einwandfreier Sondenmessungen. — Trotz der großen Bedeutung, die die Sondenmessung für die Flammenuntersuchungen hat, sind die Bedingungen, unter denen allein die Messung als einwandfrei zu bezeichnen ist, in vielen Fällen überhaupt nicht, in anderen Fällen nur teilweise und nur in einem einzigen Falle[1]) bisher vollständig berücksichtigt worden. Diese Bedingungen sind im wesentlichen die folgenden:

a) Die Sonde darf durch ihre Gegenwart die zu messende Spannung bzw. Spannungsdifferenz nicht verändern. Als ein Kriterium für das Zutreffen dieser Voraussetzung darf der Einfluß angesehen werden, den die Einführung der Sonden auf die Stromstärke zwischen den Elektroden ausübt. Ein solcher Einfluß kann in der Tat bei Benutzung verschiedener Sondenformen beobachtet werden. Es ist für die Messungen diejenige Form zu wählen, die den Strom praktisch unbeeinflußt läßt. Ein wohl noch schärferes Kriterium liefert die Spannungs- bzw. Feldmessung selbst. Es muß die an bestimmter Stelle gemessene Spannung unabhängig sein von der Annäherung anderer isolierter Sondendrähtchen, sofern diese so klein gewählt sind wie die eigentliche Meßsonde selbst. Es ist in allen Fällen auch darauf zu achten, daß die Einführung der Sonden derart geschieht, daß eine merkliche Kühlung der zu messenden Flammenstelle durch Wärmeableitung ausgeschlossen ist.

b) Die Sonde muß die an ihrer empfindlichen Stelle verhandene Spannung richtig wiedergeben. Daß dies ohne weiteres der Fall sein wird, ist nicht zu erwarten, wenn man die Möglichkeit des Hinzukommens thermoelektrischer Wirkungen und andrer, etwa aus Material- oder Temperaturverschiedenheiten der in der Flamme in Berührung kommenden Teile hervorgehender elektromotorischer Erregungen, die schon die älteren Beobachter beschäftigt haben (Kap. I 3 u. § 6) in Betracht zieht. Man wird die angezeigten Spannungen allgemein aufzufassen haben als eine Übereinanderlagerung einer „Eigenspannung" der Sonde und der gesuchten Spannung des Sondenorts und wird die letztere aus den Messungen nur mit Hilfe der Kenntnis der Eigenspannung entnehmen können. Dabei ist unter der Eigenspannung diejenige Spannung der Sonde zu verstehen, die gemessen wird, wenn die Spannung des Sondenorts Null ist.

Die Verhältnisse werden etwas einfacher bei der Doppelsonde, bei der es nur auf den „Eigenspannungsunterschied" ankommt, der im allgemeinen viel kleiner sein wird als die Eigenspannungen selbst,

---

[1]) E. Zachmann, Diss. Heidelberg 1923; Ann. d. Phys. 74, 461. 1924.

so daß man vielfach glaubte, ihn ganz vernachlässigen zu können. Die nähere Prüfung zeigt, daß es sich auch in diesem Fall um Korrektionsbeträge handeln kann, die namentlich bei der Untersuchung schwacher Felder durchaus berücksichtigt werden müssen.

Nachdem besondere Versuche ergeben hatten[1]), daß in der Tat eine einfache Überlagerung der genannten Spannungen bzw. Spannungsdifferenzen an den Sonden vorliegt, entstand die Aufgabe der experimentellen Ermittlung der Eigenspannung, d. h. der Auffindung eines Weges zur Herstellung des Feldes Null in der Flamme, in dem die Eigenspannung unmittelbar meßbar wird.

94. Die feldfreie Flamme. Vielen Flammenuntersuchungen liegt die Auffassung zugrunde, daß die Flamme bei geerdeten oder miteinander direkt leitend verbundenen Elektroden feldfrei sei und daß man daher die bei solcher Schaltung erhältlichen Sondenangaben, die bisweilen, namentlich bei gekühlten Elektroden, erhebliche Werte haben können, als Maß für die Eigenspannung anzusehen habe. Diese Auffassung entspricht nicht den Tatsachen.

Das ausschließliche Kriterium für die Feldfreiheit der Flamme ist ihre Stromfreiheit. Es ergibt sich dies aus der einfachen Überlegung, daß in einem Gas eine durch die Lage der Elektroden festgelegte geordnete Trägerwanderung, die den elektrischen Strom darstellt, nur in einem treibenden Feld möglich ist und daß daher auch umgekehrt das Fehlen des Stromes auf ein Fehlen des Feldes hinweist. Es gibt zwei Wege zur Herstellung dieses strom-, also feldfreien Zustandes in der Flamme:

a) Die Elektroden werden voneinander getrennt isoliert. In diesem Fall ist kein Feld vorhanden, solange die Isolation der Elektroden erheblich größeren Widerstand hat als die Flamme. Die Prüfung der Isolation kann in der Weise geschehen, daß die eine Elektrode über ein Galvanometer auf hohe Spannung gebracht wird, während die andere Elektrode isoliert ist. Es darf dann durch das Galvanometer kein Strom fließen.

b) Der durch die Flamme fließende Strom wird durch Kompensation mit Hilfe einer entsprechend gerichteten, an die Elektroden gelegten Spannungsdifferenz zum Verschwinden gebracht. Da die genaue Herstellung dieser Kompensation infolge der Schwankungen im Flammenzustand nicht ohne Schwierigkeit gelingt, kann ein rascher arbeitendes indirektes Verfahren zur Ermittlung der Eigenspannung benutzt werden. Durch Anlegen verschiedener kleiner Elektrodenspannungen beider

[1]) E. Zachmann, a. a. O.

Vorzeichen werden verschieden starke Ströme in beiden Richtungen erzielt (über Strommessung siehe noch **120**), die als Ordinaten einer Kurve aufgetragen werden, deren Abszissenwerte die gleichzeitig beobachteten Sondenangaben sind. Die so erhaltene Kurve (vgl. Fig. 26) schneidet die Abszissenachse in einem Punkt, der dem Feld Null entspricht (da der Strom Null ist) und mithin den wahren Nullpunkt der Feldstromkurve anzeigt. Man hat daher alle in solcher Weise gemessenen Feldstromkurven so zu verschieben, daß dieser Punkt Anfangspunkt des Koordinatensystems wird (Fig. 26). Die auf solche Weise korrigierten

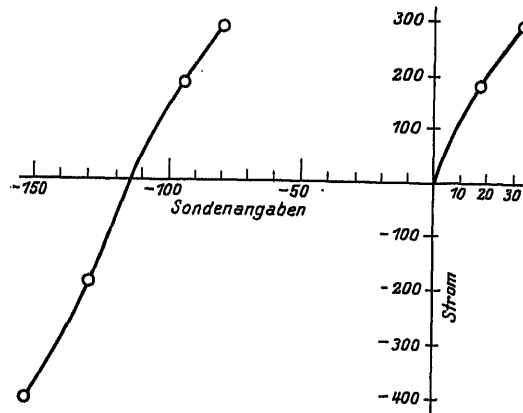



Fig. 26. Sondenmessungen.

Meßwerte fallen in der Tat mit den mit isolierten Elektroden zu erhaltenden praktisch zusammen.

95. Die Anwendung des geschilderten Verfahrens der Spannungs- bzw. Feldmessung ist zur Erzielung sicherer Werte unerläßlich, wenn es sich um relativ sehr kleine Werte der Spannung bzw. des Feldes handelt. Bei Feldmessungen zum Zweck von Leitfähigkeitsbestimmungen (vgl. III § 4) ist es namentlich dann nicht zu umgehen, wenn kalte Elektroden benutzt werden, bei denen im Flammenvolum immer nur sehr kleine Felder zur Ausbildung kommen. Ein Vorteil ist es in diesem Falle, daß die Kenntnis des Feldes nur an einer einzigen Flammenstelle — der Stelle des Feldminimums (vgl. **70 d**) — notwendig ist; denn anderenfalls wäre die Eigenspannung für jeden Flammenort besonders zu bestimmen. Die Messung der Spannungsverteilung wäre durch diese Notwendigkeit ganz besonders erschwert. Die Schwierigkeit tritt in praktischen Fällen nur dann auf, wenn sehr kleine Elektrodenspannungen vorliegen, während man bei den häufig

benützten höheren Spannungen und insbesondere auch bei glühenden Elektroden von den Eigenspannungen und ihrer Veränderlichkeit mit dem Flammenort absehen kann.

c) Spannungs- und Feldverlauf in der reinen Flamme.

96. In der reinen Flamme mit glühenden reinen Platinelektroden findet sich bei mittleren Elektrodenspannungen ein starker Spannungsabfall in der unmittelbaren Nähe der Kathode, auf den ein sehr kleines nahezu konstantes Gefälle im Flammenvolum mit einem etwas stärkeren Abfall nach der Anode folgt. Für die mehr oder weniger ausgedehnte lineare Strecke kleinster Kurvensteilheit, einem Minimum der Feldstärke entsprechend, ist $\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{Min.} = \text{const.}$ und daher nach Gleichung (89a) die freie Raumladung $\varrho = e(n_1 - n_2) = 0$, während nach der Seite der Kathode hin ein Überschuß an positiver, nach der Anode hin aber ein Überschuß an negativer Elektrizität im Raume vorhanden ist. Unmittelbar an der Kathode findet sich eine Schicht starker positiver Ladung, die für den Kathodenfall verantwortlich ist, während an der Anode eine dem viel kleineren Anodenfall entsprechend schwächere Schicht negativer Ladung auftritt. An der Stelle des Feldminimums ist die Flamme neutral, während im ganzen ein Überschuß an positiver Elektrizität erscheint, wie dies schon frühzeitig aus der Ablenkung der Flamme im elektrischen Felde zu schließen war. Da dieser Überschuß nicht etwa die Folge einer bevorzugten Erzeugung positiver Elektrizitätsträger sein kann, so muß eine Verschiedenheit der Wanderungsgeschwindigkeiten beider Trägerarten als Ursache der Erscheinung angenommen werden. Das überwiegende Auftreten des Kathodenfalles erscheint danach als Folge weit überwiegender Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Elektrizitätsträger (Elektronen).

Die freie Elektrizitätsmenge in dem Flammenvolum vom Querschnitt 1 zwischen einer Elektrode und dem Ort des Feldminimums ist mit Hilfe des nach obigem aus (89a) folgenden Ausdruckes

$$\int_0^{Min} \varrho \cdot dx = -\frac{1}{4\pi}\left\{\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_0 - \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{Min}\right\},$$

worin der Index 0 sich auf die betreffende Elektrode bezieht, in absoluten elektrostatischen Einheiten berechenbar, wenn das Feld unmittelbar an der Elektrode und das Feldminimum der Beobachtung entnommen werden.

97. Mit zunehmender Elektrodenspannung wächst das Ka-hodengefälle, dehnt sich gleichzeitig langsam tiefer in die Flamme inein aus, so daß sich schließlich bei nicht zu großem Elektroden-bstand ein nahe konstantes, starkes Gefälle über die ganze Flamme rstreckt. Damit ist eine erhebliche Steigerung der Wanderungs-eschwindigkeit der Elektrizitätsträger und eine Verminderung ihrer Rekombination verbunden, und die Stromstärke steigt entsprechend an.

98. Bei sinkender Elektrodenspannung nimmt die Feldstärke n allen Stellen entsprechend ab, und es wird schließlich die Beweglich-eit der langsamen positiven Träger so gering, daß die Zahl derselben, lie ohne Zusammentreffen mit negativen Trägern, d. h. ohne vorherige Neutralisation, zur Kathode gelangt, beträchtlich abnimmt. Infolge-

Tabelle 6.

Elektrodenabstand 2,2 cm. Reine Bunsenflamme.

Elektroden-spannung	Feld in der Flammenmitte Fm	Fm/E
0,4 Volt	0,026 Volt/cm	0,065
0,6 „	0,040 „	0,067
0,8 „	0,053 „	0,066
2,0 „	0,125 „	0,063

lessen geht der Kathodenfall bei sehr kleinen Elektrodenspannungen auf kleine Werte zurück, während an der Anode infolge immer noch häufigerer Ankunft negativer Träger ein deutliches Gefälle bestehen bleibt. Dieses Gefälle kann naturgemäß um so ausgeprägter erscheinen, e mehr der Übertritt der negativen Träger zur Anode erschwert wird, also auch durch Erniedrigung der Temperatur ihrer Umgebung. Auf diese Weise ist offenbar der behauptete Einfluß der Anodentemperatur[1]) bei kleinen Spannungen zu deuten.

Das gut homogene Feld im Flammeninneren zeigt sich bei kleinen Elektrodenspannungen diesen proportional; es ist außerdem dem Elektrodenabstand umgekehrt pro-portional. Man kann mit diesem Feld in einigem Abstand von den Elektroden, von einem Reduktionsfaktor für den Absolutwert abgesehen, also so rechnen, als bestehe Homogenität im ganzen Raum zwischen den Elektroden, diese nicht zu klein vorausgesetzt. Die obenstehende Tab. 6 enthält diesbezügliche Beobachtungen[2]).

[1]) E. Marx, Verh. d. D. Phys. Ges. 5, 441. 1903; 6, 121. 1904. Siehe auch E. Marx, Handbuch der Radiologie, Flammenleitung, 1927.

[2]) E. Wilckens, Diss. Heidelberg 1914.

Einen Überblick über die besprochenen Verhältnisse geben die Kurven der Fig. 27[1]), Sie zeigen das bei kleinen Elektrodenspannungen, die jeweils den Kurven beigeschrieben sind, ausgedehnte Gebiete des linearen Spannungsverlaufes und das starke Ansteigen und die gleichzeitige Ausbreitung des Kathodenfalles mit wachsender Elektrodenspannung[2]).

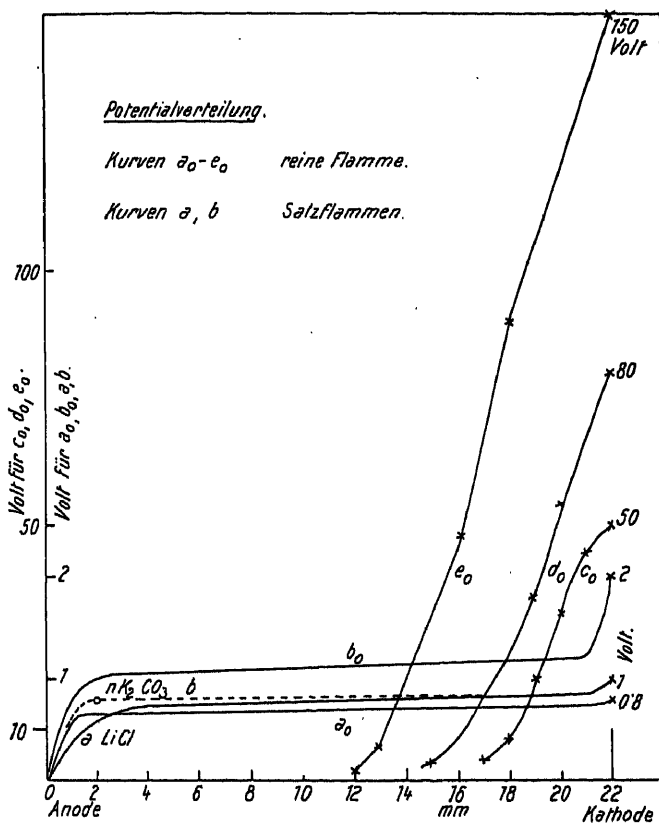



Fig. 27. Spannungsverlauf in der Flamme.

99. Bei gekühlter Kathode ist der Spannungsabfall in der anliegenden Gasschicht besonders groß, wie aus den Kurven der Fig. 28[3]) zu sehen ist. Die Messungen beziehen sich auf den mit Einfachsonde festgelegten Spannungsverlauf zwischen einem Rostbrenner als Anode und einer in 4 cm Abstand darüber befindlichen gekühlten

[1]) Aus A. Becker, Graetz' Handbuch 3, 462. 1920; gezeichnet nach den Angaben von E. Wilckens, a. a. O.

[2]) Vgl. auch P. E. Boucher, Phys. Rev. (2) 31, 833. 1928.

[3]) Auszugsweise entnommen aus E. Zachmann, a. a. O.

Kathode (vgl. **120**). Es ist auch hier selbst bei hohen Elektrodenspannungen ein lineares Kurvenstück in der Flamme vorhanden, das sich mit wachsender Spannung infolge der Ausbreitung des Kathodengefälles verkürzt. Letzteres ist in allen Fällen so groß, daß der Spannungsunterschied eines etwa 1 cm von der Anode entfernten Flammenpunktes gegen diese nur etwa 1 v. Taus. der gesamten Elektrodenspannung beträgt. Es ist hier also auch der Anodenfall trotz gekühlten Brenners gegenüber dem Kathodenfall von ganz verschwindender Größe.

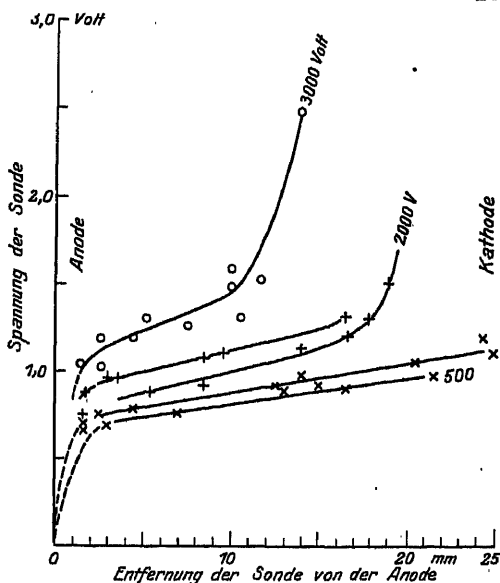



Fig. 28. Spannungsverlauf in der Flamme bei gekühlter Kathode.

100. Es seien schließlich die bei kleineren Elektrodenspannungen (bis 100 Volt) mit Doppelsonde (2 mm Sondenabstand) aufgenommenen Feldverhältnisse in der Flamme eines Rostbrenners verzeichnet (Fig. 29) für den Fall, daß der Brenner als positive bzw. negative Elektrode benutzt wird, der in 2,7 cm Abstand ein paralleles, auf Gelbglut kommendes Platindrahtnetz als zweite Elektrode gegenübersteht (vgl. **76**). Die Feldverteilung ist für zwei verschiedene Elektrodenspannungen (10 und 100 Volt) angegeben, und zwar beziehen sich die ausgezogenen Kurven auf den

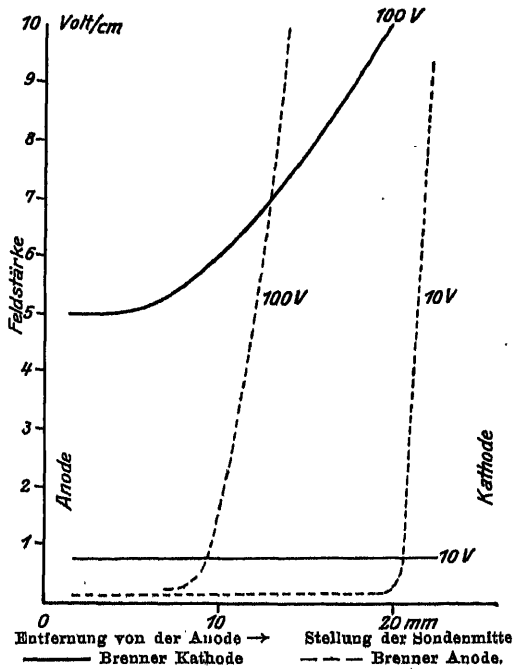



Fig. 29. Feldverteilung in der Flamme des Rostbrenners.

Fall, daß der Brenner Kathode ist, die gestrichelten Kurven auf den Fall, daß der Brenner Anode ist[1]).

In Übereinstimmung mit den obigen Feststellungen zeigt sich, daß bei kleinen Elektrodenspannungen (10 Voltkurven) das Feld in der Flamme auf einer großen Strecke nahezu homogen ist. Sein Wert ist aber bei negativem Brenner etwa sechsmal so groß, als bei positivem Brenner, was anzeigt, daß der Brenner (blaue Verbrennungszone) eine weit wirksamere Elektronenquelle ist als das glühende Platinnetz. Im Vergleich mit derjenigen Feldstärke, die man aus der Spannungsdifferenz und dem Abstand der Elektroden berechnen würde, sind die beiden Flammenfelder in unserem Beispiel 5- bzw. 30mal geringer.

Bei der höheren Elektrodenspannung von 100 Volt macht sich die Ausbreitung des Kathodenfalls in die Flamme hinein stark bemerkbar, so daß das noch von ihm unbeeinflußte Flammenfeld stark nach der Anode hin gedrängt ist. Der Unterschied dieser Flammenfelder für die beiden verschiedenen Feldrichtungen ist jetzt ein noch viel größerer, und zwar ist das Verhältnis der Felder (Brennerkathode: Brenneranode) auf etwa 60 gestiegen, also relativ etwa in gleichem Maße gestiegen wie die Elektrodenspannung. Der Anstieg der Absolutwerte dieser (Minimal-)Felder erfolgt aber relativ langsamer (etwa auf das 6,7fache) als derjenige der Elektrodenspannung.

d) Die Feldverhältnisse in Salzflammen.

101. Die Flamme enthalte reine gekühlte oder schwach glühende Metallelektroden, so daß ein ausgeprägter Kathodenfall vorhanden ist, und es werde zunächst ein Salzdampfstreifen derart zwischen den Elektroden erzeugt, daß diese nicht beeinflußt werden. Der Dampf kommt dann im allgemeinen an Stellen sehr geringer Feldstärke, und der Vorgang der Rekombination der im Volumen neu gebildeten Elektrizitätsträger wird denjenigen der Trägerwanderung im Feld so stark überwiegen, daß die Stromstärke durch das Salz nicht wesentlich verändert wird, wie es älterer Beobachtung (87a) entspricht. Auch die Spannungsverteilung wird nicht wesentlich verändert werden, da die Zahl der an die Elektroden (Kathode) kommenden neugebildeten Träger nur gering bleibt.

Eine deutlichere Beeinflussung des Spannungsverlaufes ist nur bei sehr stark der Volumwirkung unterworfenem Dampf, wie etwa einem

---

[1]) Auf Wunsch des Verf. gemessen von Herrn cand. phys. K. Vogt im Physikal. Institut Heidelberg.

Kaliumdampfstreifen, zu erwarten, wo zwar — da das Feld am Ort des Dampfstreifens noch besonders verkleinert wird — die elektrische Wanderung ebenfalls keine merkliche Rolle spielt, dagegen die Diffusion der Träger infolge ihrer großen Konzentration im Dampfstreifen selbst von Bedeutung werden kann. Befindet sich ein solcher Dampfstreifen in der Nähe der Kathode, so ist eine Erniedrigung des Kathodengefälles und damit ein Anwachsen des Stromes (87 b) zu erwarten. Ist der Dampfstreifen in der Nähe der Anode, so reichert sich die Umgebung der Anode infolge der Diffusion mit positiven Trägern an, während die negativen Träger (Elektronen) ihrer größeren Diffusion und Wanderung wegen an die Anode selbst und zum Teil aus der Flamme herausgelangen. Das Feld zwischen Dampfstreifen und Anode kann auf solche Weise praktisch verschwinden, wie dies aus Fig. 30[1]) hervorgeht. Während im gezeichneten Beispiel der Spannungsanstieg nach der Kathode hin in der reinen Flamme unmittelbar an der Anode beginnt, verschiebt sich die Stelle des Anstieges um so mehr gegen die Kathode hin, je mehr durch eingeführten Metalldampf das Feld in der Anodennähe vernichtet wird. Die Lage des Dampfstreifens ist durch Rechtecke bezeichnet. Während ein Strontiumdampfstreifen erst eine geringe Beeinflussung der Spannungskurve hervorbringt, ist die Wirkung des Kaliumdampfes eine beträchtliche. Der Kurvenanstieg wird hier erst an der der Kathode benachbarten Grenze des Dampfstreifens merklich.

Fig. 30. Beeinflussung der Spannungsverteilung in der Flamme durch einen Salzdampfstreifen.

102. Wird das Salz der Flamme in gleichförmiger Verteilung zugeführt, wie dies bei der üblichen Verwendung eines

[1]) Nach E. Wilckens, a. a. O.

Zerstäubers geschieht, und sind die Elektroden gekühlt, so findet eine erhebliche Beeinflussung des Spannungsgefälles an den Elektroden um so weniger statt, je mehr das Gefälle auf die unmittelbare Elektrodennähe beschränkt ist, und es sind dann die Feldverhältnisse im Flammenvolum bei festgehaltener Elektrodenspannung weder von der Konzentration noch von der Natur des Salzes merklich abhängig[1]). Ein erheblicher Einfluß des Metalles ist nur dann festzustellen, wenn das Kathodengefälle sich merklich in das heiße Flammenvolum erstreckt und wenn das Metall stark emissiv ist. So kann in solchen Fällen beispielsweise in einer Kaliumflamme die gleiche Feldstärke im Flammeninneren bei 10 Volt Elektrodenspannung erreicht werden wie in Natrium- und Lithiumflammen bei 100 Volt.

103. Die gleichen Verhältnisse wie bei Flammen mit kalten Elektroden liegen bei einer Flammenkombination mit reinen Elektroden vor, bei welcher die Kathodenflamme dauernd von Salz frei bleibt.

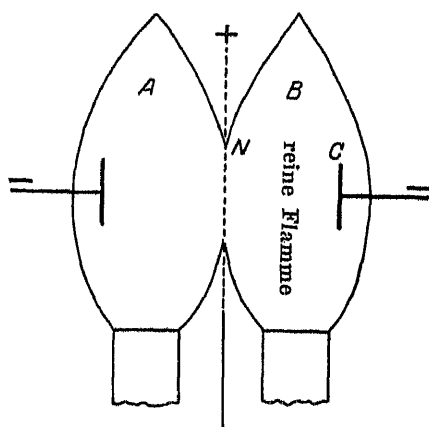



Fig. 31. Doppelflamme.

Wird dagegen eine Oxydkathode benutzt, so daß der Spannungsabfall in den Meßflammen groß werden kann gegenüber dem Kathodengefälle, so können teilweise abweichende Verhältnisse eintreten. Im Falle intensiver Volumwirkung des angewandten Dampfes kann die Ansammlung positiver Träger an der Kathode sogar begünstigt werden, so daß das Kathodengefälle gegenüber demjenigen bei reiner oder mit wenig leitendem Dampf erfüllter Flamme anwächst, wie dies aus Beobachtungen mit einer in Fig. 31 wiedergegebenen Flammenanordnung[2]) hervorgeht. Gemessen wird der Spannungsverlauf zwischen dem positiven Platinnetz N und der Calciumoxydkathode C in der „reinen" Bunsenflamme B, wie es beobachtet wird, wenn eine andere, die Anode berührende Flamme A entweder rein gehalten oder mit einem Alkalisalz beschickt wird, dessen Dämpfe mehr oder weniger stark in die Meßflamme diffundieren.

Das Meßergebnis zeigt Fig. 32. Der Kathodenfall in der Meßflamme mit CaO-Kathode ist am kleinsten bei reiner Nebenflamme und am

[1]) E. Zachmann, Ann. d. Phys. 74, 493. 1924.
[2]) G. Moreau, Ann. de chim. et phys. (8) 27, 546. 1912.

größten, wenn die Nebenflamme stark emissiven Kaliumdampf enthält. Gerade den entgegengesetzten Gang hat auffallenderweise der Anodenfall; dieser steigt, wenn jener fällt, und die Summe beider zeigt sich praktisch konstant, so daß auch das lineare Gefälle im Flammenvolum keine Veränderung erfährt. Ebenso wie oben für kalte Elektroden gezeigt, bleibt also auch hier das Feldminimum vom benutzten Salz unabhängig.

104. Enthält die Flamme glühende Elektroden, die vom eingeführten, die Flamme gleichmäßig erfüllenden Salzdampf bespült werden, so

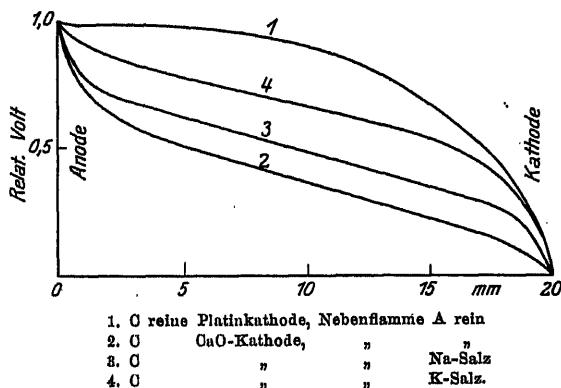



Fig. 32. Spannungsverlauf in der reinen Flamme der Doppelflammenanordnung.

wird ein merklich bestehendes Kathodengefälle stets herabgesetzt und dafür das Feld im Flammenvolum gesteigert. Die Ursache der Erscheinung ist, wie schon an früherer Stelle bemerkt, die überwiegende Neubildung negativer Träger als Ergebnis der Oberflächenwirkung an der Kathode, so daß eine mehr oder weniger vollständige Neutralisation der anliegenden positiven Trägerschicht, die für das Kathodengefälle verantwortlich ist, stattfindet.

Bei sehr kleinen Elektrodenspannungen, wo die positive Kathodenschicht nahe fehlt, ist ein merklicher Einfluß des Salzdampfes auf das Kathodengefälle nicht zu erwarten. Dagegen kann hier das Anodengefälle wegen vermehrten Auftretens negativer Träger deutlicher hervortreten, wie dies beispielsweise aus den Kurven a und b der Fig. 27 zu ersehen ist.

105. Die Veränderung, die das Spannungsgefälle an den Elektroden und im Flammeninneren mit der Höhe der Elektrodenspannung in Salzflammen erfährt, möge durch die Kurven der Fig. 33[1])

[1]) H. A. Wilson, Phil. Trans. A. 192, 507. 1899.

veranschaulicht werden. Dieselben zeigen den Spannungsverlauf zwischen zwei Platinnetzen, die in 3,8 cm Abstand übereinander in einer Bunsenflamme stehen, in welche eine $^1/_{50}$ normale Rubidiumchloridlösung zerstäubt worden ist. Die untere Elektrode war dabei die Kathode. Man erkennt die erhebliche Zunahme des Kathodengefälles und die gleichzeitige Steigerung des im Flammenvolum vorhandenen linearen Spannungsgefälles mit wachsender Elektrodenspannung, während der Anodenfall keine sehr erheblichen Änderungen erfährt.

Wenn bei der Aufnahme solcher Kurven in gewissen Fällen eine Feldumkehr im Flammenvolum — Auftreten eines Maximums innerhalb des nahe linearen Anstieges der Spannungskurve — sich bemerkbar zu machen scheint[1], so muß es bis jetzt noch als völlig unentschieden gelten, wie weit die Meßgenauigkeit dieser Versuche diese schwer verständliche Erscheinung verbürgt.

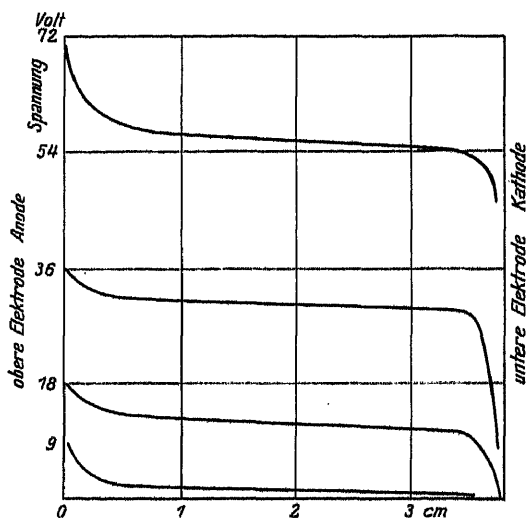



Fig. 83. Das Spannungsgefälle in der Bunsenflamme bei verschiedenen Elektrodenspannungen.

105 a. Die räumliche Verteilung der Elektrizitätsträger und damit die Verteilung des Feldes in der Flamme ist ebenso wie durch die im vorstehenden betrachtete Neubildung von Trägern an gewissen Raumstellen auch durch eine Veränderung der Trägergeschwindigkeit variierbar. Jede Verringerung der relativen Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Träger beispielsweise muß eine Verringerung des Kathodengefälles und eine Steigerung des Anodengefälles zur Folge haben. Die entgegengesetzte Beeinflussung dieser beiden Gefälle ist hier ohne weiteres verständlich. Dieser Fall tritt tatsächlich auf bei Zusatz von Chlor oder Brom zur Flamme (**87**), wo auch eine starke Beweglichkeitsverringerung der negativen Träger festgestellt werden kann (Kap. IV **169 a**).

[1] E. Marx und P. Kappler, Phys. ZS. **29**, 261. 1928; auch E. Marx, Flammenleitung, S. 601. 1927.

e) Feldstärke und Elektrodenspannung.

Die Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden setzt sich im allemeinen, wie das Vorstehende erkennen läßt, aus drei verschiedenen 'eilen zusammen, nämlich dem Kathodenfall, dem Anodenfall nd dem nahe geradlinigen Gefälle im Flammenvolum.

106. Bei kleinen Elektrodenspannungen ist der Kathodenıll in der reinen Flamme mit glühenden Elektroden nahe erschwindend, und die Feldstärke im Flammenvolum wird, ie schon erwähnt, der Elektrodenspannung proportional. Die ıbhängigkeit von Strom- und Feldstärke ist, vom Absolutwert abgesehen, iejenige der Stromstärke von der Elektrodenspannung. Durch Einühren von Salz in nicht zu hoher Konzentration wird der Feldverlauf icht verändert. Die beobachtbare Stromspannungskurve kann also rieder in ihrem relativen Verlauf mit der Stromfeldkurve identifiziert verden.

107. Bei größeren Elektrodenspannungen liegen ganz dieelben Verhältnisse vor, wenn der Kathodenfall durch Salz- oder)xydbedeckung der Kathode künstlich herabgesetzt ist.

Bei Benutzung reiner Metallelektroden aber verschwindet in ler reinen Flamme die Proportionalität zwischen dem Flammenfeld ınd der Elektrodenspannung. Es wächst vielmehr der Kathodenfall nit letzterer nahe proportional an und dehnt sich gleichzeitig auf größere Gebiete des Flammenvolums aus. Durch Salzzuführung wird die räumiche Ausdehnung des Kathodenfalles und seine Höhe verringert und las Flammenfeld gesteigert.

f) Strom- und Feldstärke.

108. Im Gebiet des nahe linearen Gefälles besteht sowohl n der reinen als in der salzhaltigen Flamme und bei gekühlten und glühenden Elektroden bis zu hohen Elektrodenspannungen Proportionalität zwischen Strom- und Feldstärke, d. h. die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes[1]. Man kann also den Spannungsabfall E_m auf diesem Gebiet der Stromstärke I und der Länge d des Gebietes proportional setzen. Die Gesamtspannungsdifferenz zwischen den Elektroden wird dann

$$E = E_K + E_A + A \cdot I \cdot d$$

vorin E_K bzw. E_A den Kathoden- bzw. Anodenfall bezeichnen.

[1]) H. A. WILSON, Phil. Mag. (6) 10, 479. 1905; E. N. DA C. ANDRADE, Diss. Heidelberg 1911; E. ZACHMANN, a. a. O.

Über den Zusammenhang der Stromstärke mit dem in erster Linie maßgebenden Kathodengefälle kann man versuchen, Aufschluß zu bekommen aus der beobachtbaren Beziehung zwischen der Stromstärke und der Elektrodenspannung bei nicht zu kleinen Werten der letzteren und bei geringem Elektrodenabstand. Denn in diesem Fall breitet sich der Kathodenfall praktisch auf den ganzen Raum zwischen den Elektroden aus, und die Elektrodenspannung E wird mit dem Kathodengefälle E_K identisch. Verwertbare Beobachtungen liegen hierzu nur für die reine Flamme vor (vgl. Tab. 4 unter § 2a dieses Kap.), während die Verhältnisse für salzhaltige Flammen bisher noch nicht systematisch untersucht zu sein scheinen. Denselben ist folgendes zu entnehmen (Tab. 7):

Tabelle 7.
Stromstärke und Kathodengefälle. 1 cm Elektrodenabstand.

$E \sim E_K$	I relativ	$I/\sqrt{E}$
600 Volt	310	12,65
400 „	255	12,75
200 „	175	12,37
120 „	130	11,86
40 „	67	10,60

Die Stromstärke ist bei höheren Spannungen nahe proportional der Quadratwurzel aus der Elektrodenspannung, die hier in guter Näherung dem Kathodengefälle gleichgesetzt werden darf. Fügt man noch den Anodenfall zum Kathodenfall hinzu, so kann man auch setzen

$$I = B \cdot \sqrt{E_K + E_A},$$

was zusammen mit dem obigen Ausdruck für E auch ergibt

$$E = \frac{I^2}{B^2} + A \cdot I \cdot d,$$

d. i. die früher (81) angegebene Darstellungsgleichung der Stromspannungskurve für die reine Bunsenflamme.

Hierzu ist noch folgendes zu bemerken: Da d die Länge des Bereiches des nahe linearen Gefälles bezeichnet, so ist es nicht etwa eine Konstante sondern eine noch unbekannte Funktion von Elektrodenspannung und Elektrodenabstand. Bei hohen Spannungen und kleinem Abstand wird es nahezu Null, bei sehr großem Abstand und niederen Spannungen wird es nahe dem Elektrodenabstand gleichzusetzen sein. In allen sonstigen Fällen bleibt dagegen eine Unsicherheit bestehen, die die

Anwendbarkeit der Gleichung erheblich beeinträchtigt (vgl. auch das unter **81** hierzu Gesagte). Es erscheint jedenfalls nicht gerechtfertigt, die Größe d einfach dem Elektrodenabstand gleichzusetzen, wie dies bei ihrer Prüfung an der Erfahrung geschehen ist.

§ 4. Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration und der Natur des verdampfenden Salzes.

109. Der Absolutwert der Leitfähigkeit ist der reziproke Widerstand eines Kubikzentimeters des Flammengases, gemessen durch den Quotienten aus elektrischer Stromdichte und Feldstärke an derjenigen Stelle der Flamme, wo die letztere ihr Miminum hat, die Flamme neutral ist (**70** u. **205**). Seine Ermittelung setzt neben Strom- und Feldmessungen die zahlenmäßige Festlegung der geometrischen Verhältnisse des Meßfeldes voraus. Die erreichbare Genauigkeit dieser Ermittelung ist infolge der großen Zahl der erforderlichen Einzelbestimmungen und infolge der kaum ganz vermeidbaren Schwankungen in der Flamme eine begrenzte.

Handelt es sich um einen Vergleich der unter verschiedenen Bedingungen auftretenden Leitfähigkeiten, so genügt im allgemeinen die Angabe von Relativwerten. Hierauf beschränkt sich die Mehrzahl der zu der Frage vorliegenden Untersuchungen. Die Genauigkeit solcher Angaben darf im allgemeinen etwas höher eingeschätzt werden als diejenige von Absolutwerten, da letztere naturgemäß weit mehr von störenden Einflüssen der Versuchsweise betroffen werden.

110. Bei kritischer Betrachtung der vorliegenden Leitfähigkeitsmessungen stehen zwei Fragen im Vordergrund:

Die eine Frage bezieht sich auf die Meßweise. Es ist die Frage, wie weit die betreffende Untersuchung den im vorausgehenden § **1** zusammengestellten Voraussetzungen genügt, die für eine einwandfreie Ermittlung von Leitfähigkeitswerten überhaupt unerläßlich sind.

Die andere Frage bezieht sich auf die theoretische Auswertung der Meßergebnisse. Es handelt sich um die Entscheidung, welcher Ursache die gemessene Leitfähigkeit zuzuschreiben ist. In prinzipieller Hinsicht ist hauptsächlich zwischen zwei Ursachen — der Volumwirkung und der Elektroden(Grenzzonen-)wirkung — zu unterscheiden. Es bedarf der klaren Feststellung, wie weit die Bildung der für die beobachtete Leitfähigkeit verantwortlichen Elektrizitätsträger einem Vorgang im Flammenvolum bzw. einem Vorgang an den Elektroden zukommt. Wir unterscheiden in dieser Hinsicht zunächst rein praktisch zwischen denjenigen Untersuchungen, bei welchen ein Zusammenwirken von Metalldampf und Elektrodenmaterial nicht aus-

geschlossen ist — uneinheitlicher Trägerbildungsvorgang — und denjenigen, bei welchen ein solches Zusammenwirken fehlt — einheitlicher Trägerbildungsvorgang. Es ist bei solcher praktischen Unterscheidung nicht ausgeschlossen, daß in gewissen Fällen die vorhandene Mitwirkung der Elektroden quantitativ so stark zurücktritt, daß die Einheitlichkeit des Trägerbildungsvorgangs wenigstens in Annäherung gewahrt bleibt. Außerdem soll für die Auseinanderhaltung der beiden genannten Vorgänge nicht etwa ein qualitativer sondern lediglich ein durch die Materialverschiedenheit bedingter quantitativer Unterschied bestimmend sein. Zu beachten ist, daß diese Unterscheidung nicht etwa durch die Beeinflussung des Kathodengefälles durch den Salzdampf notwendig gemacht wird sondern ausschließlich durch das Hinzukommen einer besonderen Trägerquelle.

a) Messungen mit heißen dampfbespülten Elektroden. (Elektroden- und Volumwirkung.)

111. Die erste systematische Untersuchung[1]) der Abhängigkeit der Leitfähigkeit einer Flamme von der Konzentration und der Natur der benutzten Salze ist mit zwei in die Flamme eingeführten, auf Gelbglut befindlichen Platinelektroden ausgeführt worden, die vollständig von dem eingestäubten Salzdampf eingehüllt waren. Da sich zeigte, daß bei allen benutzten Salzen die für verschiedene Elektrodenspannungen erhaltenen Ströme sehr nahe in gleichem Verhältnis stehen (**83**), so wurde die Untersuchung auf die Feststellung der Stromstärke bei einer einzigen Elektrodenspannung beschränkt. Als solche wurden nur 0,22 Volt benutzt, um, wie erforderlich, innerhalb des Bereiches der nachgewiesenen Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes zu bleiben und um den Einfluß der erforderlichen Korrektion wegen der Wirkung der reinen Flamme möglichst herabzusetzen. Es wurde damit gleichzeitig der damals noch unbekannte Vorteil erzielt, daß die Einführung des Salzes die Feldverteilung zwischen den Elektroden nicht merklich veränderte (**106**), so daß die Ergebnisse auch ohne besondere Feldmessung auf den maßgebenden Zusammenhang zwischen Strom- und Feldstärke bezogen werden dürfen und also als einwandfreie Relativwerte der Leitfähigkeit angesehen werden können. Als Ursache der Leitfähigkeit kommt sowohl Volum- wie Elektrodenwirkung in Betracht; die letztere darf in dem benutzten schwachen Feld und bei den nicht sehr hohen Dampfkonzentrationen und Elektrodentemperaturen vielleicht als relativ wenig erheblich angesehen werden.

---

[1]) S. Arrhenius, Ann. d. Phys. u. Chem. **42**, 34. 1891.

Es zeigte sich zunächst, daß die Zerstäubung von destilliertem Wasser, Salzsäure, Bromwasserstoff, Schwefelsäure und auch der in der Flamme in Stickstoff und die betreffende Säure zerfallenden Salze des Ammoniums keine Flammenleitung liefert, die sich von derjenigen der unbeeinflußten reinen Bunsenflamme nachweislich unterschiede. Die beim Zerfall eines Salzes auftretenden Säurereste kommen also für die Leitfähigkeitssteigerung nicht in Betracht.

Die an einer Reihe verschiedener Alkalisalze bei verschiedenen Konzentrationen der zerstäubten Lösung (n = normal) beobachteten Stromstärken finden sich in Tab. 8 auszugsweise zusammengestellt.

Tabelle 8.

Stromstärke in 10^{-8} Wb. bei 0,22 Volt Elektrodenspannung.

Gehalt	KOH	KCl	KBr	KJ	KNO_3	LiCl	$LiC_2H_3O_2$
n	240	221	243	204	230	8,1	8,4
n : 4	127	127	137	136	119	5,1	5,4
n : 16	70,3	67,9	71,3	64,4	60	3,9	3,8
n : 64	31,1	30,4	33,4	30,7	29,7	1,6	2,1
n : 256	12,2	12,6	12,9	12,2	11,8	—	—

Gehalt	NaOH	NaCl	NaBr	$NaNO_3$	$^1/_2 Na_2SO_4$	RbCl	CsCl
n	43,4	41,0	62,6	31,7	32,8	—	—
n : 4	19,6	16,3	21,9	16,1	15,2	161	—
n : 16	9,3	8,4	8,7	7,7	6,7	83,5	121
n : 64	4,1	4,2	4,1	4,1	3,4	43,9	59,5
n : 256	2,1	2,0	2,1	2,3	1,9	19,5	27,5
n : 1024						7,7	11,7
n : 4096						—	3,9

Die Versuchsergebnisse enthalten folgende Gesetzmäßigkeiten:

a) **Alle Salze des gleichen Metalles leiten bei äquivalenter Konzentration nahe gleich gut.** Bei höheren Konzentrationen macht sich die Individualität der verschiedenen Salze desselben Metalles etwas mehr geltend. Das Jodid scheint, namentlich beim Kalium, eine höhere Leitfähigkeit hervorzurufen als das Bromid und dieses wieder (auch beim Natrium) eine höhere als das Chlorid.

Die ursprüngliche Deutung dieses Befundes war durch die Annahme elektrolytischer Stromleitung in der Flamme nahegelegt. Man konnte hiernach annehmen, daß bei allen Salzen desselben Metalles die gleichen „Ionen" in Betracht kämen und daß dies in der Weise möglich wäre, daß alle Salze unter dem Einfluß des in großem Überschuß vorhandenen

Wassers in der Flamme in das Hydroxyd übergingen, das zu einem sehr kleinen Bruchteil elektrolytisch dissoziiert wäre (daß also beispielsweise die folgende Reaktion stattfände: $NaCl + H_2O = HCl + \overset{+}{Na} + \overset{-}{OH}$), so daß die für den Stromtransport in Betracht kommenden positiven Elektrizitätsträger die betreffenden Metallionen, die negativen Träger in allen Fällen die OH-Ionen wären (Kap. I, **16**). Die Annahme nur geringer Dissoziation wurde durch die geringe Größe der nachweisbaren Stromstärken im Vergleich zu denen in elektrolytischen Flüssigkeiten erforderlich gemacht. Diese Auffassung der Flammenleitung schien um so mehr berechtigt, als auch der im folgenden zu betrachtende Konzentrationseinfluß auf dieser Grundlage erklärlich erschien.

Wir betrachten heute die besprochene Erscheinung als den ersten quantitativen Hinweis darauf, daß für die Leitfähigkeit der Salzflamme ausschließlich das Metall verantwortlich ist. Wo die Natur des Salzes sich bemerkbar macht, kommt offenbar eine Verschiedenheit der auftretenden Metallkonzentration infolge einer Verschiedenheit der thermischen Dissoziation des Salzes in Frage.

b) Die Leitfähigkeit ist für jedes Metall sehr nahe proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration. Es ist dies das Quadratwurzelgesetz der Konzentration. Mit welcher Genauigkeit dasselbe die Beobachtungen wiedergibt, zeigt Tab. 9[1]). Sie gibt für fünf Konzentrationen die Mittelwerte der gemessenen relativen Leitfähigkeiten der Alkalimetalle und zum Vergleich daneben angenäherte Werte, welche im Verhältnis 1 : 2 : 4 : 8 : 16 berechnet sind, während die Konzentrationen im Verhältnis der Quadrate dieser Werte variiert sind.

Tabelle 9.

Gehalt	Li		Na		K		Rb		Cs	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
n	8,3	11	34,9	34	247	256	—	—	—	—
n : 4	5,3	5,5	17,1	17	128	128	161	164	—	—
n : 16	3,9	2,8	7,9	8,5	65,1	64	83,5	82	121	116
n : 64	1,9	1,4	3,9	4,2	30,7	32	43,9	41	59,5	58
n : 256	—	—	2,0	2,1	12,3	16	19,5	20,5	27,5	29

c) Innerhalb der Gruppe der Alkalimetalle wächst die Leitfähigkeit bei äquimolekularer Konzentration stark mit dem Atomgewicht des Metalles.

[1]) Nach S. Arrhenius, Ann. d. Phys. u. Chem. 42, 38, 1891.

Das Verhalten der ebenfalls untersuchten Erdalkalimetalle ist schon an früherer Stelle (87d) besprochen worden. Ihr Einfluß auf die Stromstärke ist im wesentlichen der Elektrodenwirkung zuzuschreiben; die Kathode wird hier zur Oxydkathode.

Von allen anderen untersuchten Metallen zeigten nur das Thallium und die beiden ihm chemisch in mancher Hinsicht nahestehenden Metalle Silber und Blei in der Flamme eine kleine Leitfähigkeitssteigerung, die außerhalb der Meßfehler lag und offenbar nicht vorhandenen Verunreinigungen zuzuschreiben ist; sie war beim Thallium etwa von der Größe der Wirkung des Lithiums, während sie bei Silber und Blei (diese wurden als Nitrate untersucht) so gering war, daß etwa 64 Äquivalente dieser Salze nur wie ein Äquivalent der Lithiumsalze sich verhielten. Es kommt hier jedenfalls in erster Linie auf die Flüchtigkeit bzw. Zersetzlichkeit dieser Salze und dann auf die Stellung des Metalles in der Spannungsreihe (Größe der Ablösungsarbeit des Elektrons) und damit auch auf die Temperatur der Flamme an.

112. Diese Versuche sind später[1]) mit einer Anordnung, die an anderer Stelle (84) schon besprochen worden ist, wiederholt und auf größere Konzentrationen ausgedehnt worden. Die benutzte Elektrodenspannung lag zwischen 0,2 und 5,6 Volt, war also zum Teil größer als bei den vorhergehenden Versuchen. Da außerdem der Elektrodenabstand mit nur etwa 2 mm sehr klein war, so tritt hier offenbar die Volumwirkung mehr zurück, und die Beobachtungen sind wohl auch weniger frei von einer Beeinflussung des Feldverlaufes durch die Salzkonzentration. Diese Beeinflussung geht auch aus den Messungen unzweifelhaft hervor, insofern das relative Verhalten der einzelnen Substanzen nicht unabhängig ist von der Höhe der Elektrodenspannung. Man wird die Abweichungen der Ergebnisse von den oben besprochenen daher nicht nur den hier benutzten durchschnittlich größeren Konzentrationen sondern auch einem verstärkten Elektrodeneinfluß zuschreiben müssen. Zu Schlüssen auf die Leitfähigkeit wird man mit einiger Sicherheit nur die bei den kleinsten Elektrodenspannungen erhaltenen Werte heranziehen dürfen.

Eine Unabhängigkeit der Stromstärke vom Radikal des Salzes findet sich hier nur bei kleinen Konzentrationen. Mit wachsender Konzentration macht sich ein stark individuelles Verhalten der einzelnen Salze geltend[2]). Besonders starkes Anwachsen

---

[1]) A. Smithells, H. M. Dawson und H. A. Wilson, Phil. Trans. A. 193, 100—108. 1900.

[2]) Eine weniger starke Abhängigkeit von der Natur des Salzes findet U. Gouttefangeas, Ann. de chim. et phys. (8) 17, 515. 1909, der auch organische Salze untersucht hat.

der Stromstärke mit der Konzentration zeigen die Sauerstoffsalze, während unter den Haloidsalzen das Chlorid am wenigsten wirksam ist, wie dies auch die ältere Untersuchung festgestellt hat.

Diese Verhältnisse werden durch Fig. 34[1]) veranschaulicht, deren Kurven den Gang der Stromstärke mit der Konzentration der zerstäubten Lösung verschiedener Salze bei einer Elektrodenspannung von 5,6 Volt anzeigen. Der Unterschied der Stromstärke für verschiedene Salze desselben Metalls ist teilweise viel größer als derjenige für das gleiche Salz verschiedener Metalle.

Eine einfache Klärung der Erscheinung wäre auf dem bisher nicht begangenen Wege möglich, daß die Stromstärke nicht lediglich

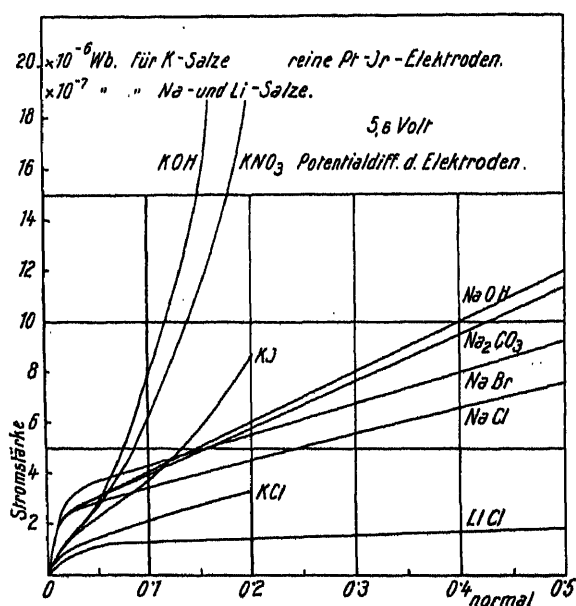



Fig. 34. Gang der Stromstärke mit der Salzkonzentration in der Flamme.

als Funktion der Konzentration der eingestäubten Lösung, sondern als Funktion der Konzentration der Flamme an freiem Metall bestimmt würde. Letztere wäre für jedes Salz besonders mit Hilfe der optischen Intensitätsmessung (Kap. II **46**) festzustellen. Es wäre damit eine wichtige Grundlage für die thermodynamische Verfolgung der thermischen Salzdissoziation in der Flamme gegeben.

---

[1]) Gezeichnet mit den Werten von A. Smithells, H. M. Dawson und H. A. Wilson, a. a. O.

Das Quadratwurzelgesetz der Konzentration wird für niedere Konzentrationen auch in gegenwärtiger Untersuchung in Annäherung bestätigt. Bei großen Konzentrationen steigt die Stromstärke relativ zu stark an, und zwar weichen die Sauerstoffsalze hier vom Quadratwurzelgesetz weit mehr ab als die Haloidsalze. Wie weit dieses Gesetz die Beobachtungen bei den Chloriden des Kaliums und Natriums wiedergibt, zeigt der Vergleich der in Tab. 10 zusammengestellten, bei zwei verschiedenen Elektrodenspannungen gemessenen Stromstärken mit den nach dem Quadratwurzelgesetz berechneten Werten.

Tabelle 10.

Heiße Zylinderelektroden, Abstand 2,1 mm. Stromstärke in 10^{-7} Wb.

KCl					NaCl				
Gehalt der Lösung	5,6 Volt		0,227 Volt		Gehalt der Lösung	5,6 Volt		0,227 Volt	
	beob.	ber.	beob.	ber.		beob.	ber.	beob.	ber.
n					n				
0,2	31,9	(31,9)	7,34	(7,34)	0,5	7,66	(7,66)	2,07	(2,07)
0,1	21,0	22,6	5,75	5,20	0,2	4,54	4,84	1,42	1,31
0,05	14,1	15,9	4,00	3,67	0,1	3,49	3,42	1,15	0,93
0,02	8,93	10,1	2,97	2,32	0,05	2,95	2,42	1,05	0,66
0,01	6,02	7,1	2,17	1,65					
0,005	5,47	5,0							
0,002	4,03	3,2							

Die bei gleicher Spannung in der reinen Flamme auftretenden Ströme sind abgezogen.

Eine Übersicht über den Gang der Stromstärke mit dem Atomgewicht der Alkalimetalle zeigt die Tab. 11 für $\frac{1}{10}$-Normal-Lösungen der Chloride (als Vertreter der Haloidsalze) und der Nitrate (als Vertreter der Sauerstoffsalze) bei drei verschiedenen Elektrodenspannungen.

Tabelle 11.

Stromstärke und Atomgewicht. Stromstärke in 10^{-7} Wb.

Metall	Atomgewicht	Chlorid			Nitrat		
		Elektrodenspannung Volt					
		5,60	0,795	0,227	5,60	0,795	0,227
Caesium	132,8	123	60,5	22,2	303	115	36,6
Rubidium	85,5	41,4	26,4	11,3	213	82,4	25,9
Kalium	39,1	21,0	13,4	5,75	68,4	29,3	9,35
Natrium	23,0	3,49	2,45	1,15	3,88	2,67	1,32
Lithium	6,9	1,29	0,87	0,41	1,47	0,99	0,53

Die Zunahme des Stromes mit wachsendem Atomgewicht tritt deutlich hervor. Sie zeigt sich aber sowohl von der Höhe der Elektrodenspannung als von der Natur des Salzes abhängig, was nach den vorausgegangenen Betrachtungen verständlich ist.

113. Zu näherer Prüfung der in diesen älteren Untersuchungen gefundenen Verhältnisse ist in neueren Untersuchungen in zwei Richtungen eine Verbesserung der Meßweise erstrebt worden. Die eine besteht in der Benutzung eines erheblich größeren Elektrodenabstandes, so daß die Volumwirkung der Flamme stärker hervortreten kann, während andererseits allerdings die Definiertheit der Stromverhältnisse beeinträchtigt wird. Die andere sehr wesentliche Verbesserung besteht in der Einführung der Feldmessung in dem Gebiet des nahe geradlinigen Spannungsverlaufes. Nur auf dem Wege der Feldmessung sind Angaben der Leitfähigkeit aus Stromstärkebestimmungen sicherzustellen. Die Höhe der benutzbaren Elektrodenspannung ist nicht mehr an enge Grenzen gebunden, da das gesuchte Endergebnis jetzt von dem Einfluß der Salze auf den Spannungsverlauf, der durch die Feldmessung besondere Berücksichtigung findet, völlig befreit wird. Die Zuverlässigkeit der Feldmessung ist allerdings keiner Prüfung unterzogen worden. Da die unter § **3b** besprochenen Gesichtssichtspunkte keinerlei Berücksichtigung erfahren haben, wird man mit einiger Unsicherheit der Werte rechnen müssen, die aber doch das erhaltene Bild nicht sehr wesentlich fälschen dürfte, da die benutzten Flammenfelder bei den stets verwandten glühenden Elektroden kaum sehr klein waren.

114. Die erste Durchführung[1]) der verbesserten Meßweise erfolgte mit einer Anordnung, die in Fig. 35 wiedergegeben ist. Diese Anordnung zweier gleichartiger, aus je acht Quarzröhrchen brennender Flammen, die in bezug auf die Gaszufuhr nebeneinander, elektrisch aber hintereinander geschaltet sind, so daß der gleiche Strom sie durchfließt, soll die Messung der relativen Leitfähigkeit zweier verschiedener Dämpfe ermöglichen und dabei den Vorteil bringen, daß das gesuchte Verhältnis weitgehend unabhängig wird von Schwankungen der Flammenbeschaffenheit, wie sie durch Schwankungen des Gasdruckes, des Zerstäuberdruckes usw. verursacht werden können. Es wird zu diesem Zweck sowohl das Leuchtgas wie die Zerstäuberluft den beiden Flammen bzw. ihren vorgeschalteten Zerstäubern in je zwei nebeneinander geschalteten Zweigen zugeführt, und während der Inhalt des einen Zerstäubers konstant gehalten wird, wird derjenige des anderen

[1]) H. A. Wilson, Phil. Trans. A. **216**, 63. 1916.

variiert. Die beiden Zerstäuber konnten derart eingestellt werden, daß beide Flammen gleiche Leitfähigkeit zeigten, wenn die gleiche Lösung zerstäubt wurde.

Als Elektroden enthält jede Flamme zwei kleine Platinscheiben in je etwa 8 cm gegenseitigem Abstand. Zur Feldmessung dienen je zwei gleiche dünne Platindrahtsonden WW mit dem relativ großen gegenseitigen Abstand von etwa 5 cm, die rasch nacheinander mit Hilfe einer Wippe K zu einem Quadrantelektrometer Q geleitet werden können.

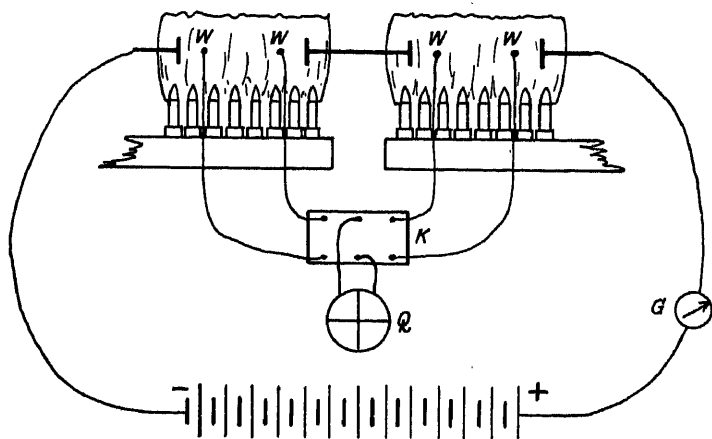



Fig. 35. Anordnung zur Messung relativer Leitfähigkeiten.

Als Maß der Leitfähigkeit jeder Flamme wird das Verhältnis der mit Galvanometer G gemessenen Stromstärke und der Spannungsdifferenz zwischen den Sonden festgelegt.

Die in dieser Weise gefundenen, wohl als besser gesichert anzusprechenden Ergebnisse weichen von den früher (**112**) erhaltenen in mancher Hinsicht etwas ab; die wichtigeren älteren Feststellungen bleiben bestehen und erhalten zum Teil gewisse Verfeinerungen.

Soweit die Alkalimetalle in verschiedenen Salzen zur Untersuchung kommen, es werden nur Chloride und Karbonate benutzt, tritt der früher gefundene Einfluß der Natur des Salzes jetzt vollständig zurück. Chloride und Karbonate liefern in äquimolekularen Mengen in der Flamme gleiche Leitfähigkeit.

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration wird eingehend untersucht. Nach den neuen Ergebnissen wird das Quadratwurzelgesetz den Beobachtungen besser gerecht bei den größeren Konzentrationen, während die älteren Messungen einen besseren Anschluß bei den kleineren Konzentrationen ergaben. Zum Vergleich

werde in Tab. 12 der beobachtete Gang der relativen Leitfähigkeit der mit Cäsiumchlorid und der mit reinem Wasser beschickten Flamme mit der Konzentration verzeichnet und gleichzeitig der geeignet reduzierte Wert der Leitfähigkeit mit der Wurzel aus der auf günstiges Vergleichsmaß gebrachten Konzentration zusammengestellt.

Tabelle 12.

Konzentration und Leitfähigkeit. CsCl.

Beobachtete Werte		Relative Werte	
Konzentration der Lösung	Relative Leitfähigkeit	$\sqrt{k}$	λ[1]
k gr/ltr.	$\frac{\lambda}{\lambda_0} = x$		
0	1		
0,0032	2,88	0,063	0,022
0,008	5,72	0,1	0,056
0,016	8,9	0,14	0,094
0,032	13,5	0,20	0,15
0,08	22,7	0,31	0,24
0,16	32,8	0,45	0,38
0,8	85,2	1	1
8,0	282	3,16	3,34
80	883	10	10,5

Es sind zwar deutliche Abweichungen vom Quadratwurzelgesetz zu erkennen; sie müssen aber immer noch als verhältnismäßig gering bezeichnet werden, wenn man beachtet, daß die Konzentration im Verhältnis 1 : 25000 verändert ist, und wenn man hinzunimmt, daß die Beobachtungsfehler bei den kleinsten Leitfähigkeiten den relativ größten Einfluß haben.

Es ist versucht worden, die Beobachtungen durch einen allgemeineren, aus theoretischen Gesichtspunkten (vgl. Kap. VI **208**), sich ergebenden Ausdruck

$$k = \frac{x^2 - 1}{x}(b + a x) \tag{114a}$$

(k = Salzkonzentration der zerstäubten Lösung, $x = \frac{\lambda}{\lambda_0}$ relative Leitfähigkeit der Salzflamme, a und b Konstanten) darzustellen, der für Werte von x, die erheblich über der Einheit liegen, die spezielle Form $k = a x^2$ annimmt, also in das Quadratwurzelgesetz übergeht, das sonach als Sonderfall einer allgemeineren Gesetzmäßigkeit erschiene.

[1]) Die Leitfähigkeit der reinen Flamme ist hier in Abzug gebracht.

Zur Prüfung des Ausdruckes an der Erfahrung kann man

$$y = \frac{k\,x}{x^2 - 1}$$

als Funktion von x graphisch auftragen. Wie die so erhaltene Fig. 36 zeigt, erhält man für die vier untersuchten Alkalimetalle in jedem Fall einen befriedigenden linearen Zusammenhang, wie es durch die Gleichung (114a) gefordert wird. Der Ordinatenwert der Abszisse 0 liefert die Konstante b, während die Neigung der Geraden die Konstante a ergibt.

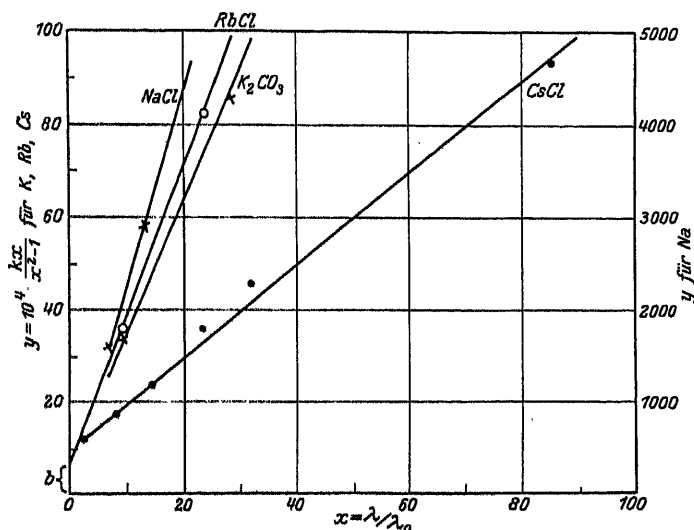



Fig. 36. Leitfähigkeit und Salzkonzentration der Flamme.

Werden schließlich die bei höheren Konzentrationen beobachteten relativen Leitfähigkeiten, welche die Salze der verschiedenen Alkalimetalle im Falle äquimolekularer Konzentration in der Flamme hervorrufen, zusammengestellt, so ergeben sich die in Tab. 13 verzeichneten Werte (für Natrium willkürlich die Einheit gewählt).

Tabelle 13.

Salz	Relative Leitfähigkeit	Salz	Relative Leitfähigkeit
NaCl	1	K_2CO_3	9,3
Na_2CO_3	1	RbCl	11,8
KCl	9,3	CsCl	25,02

Verschiedene Salze des gleichen Metalls verhalten sich, wie oben schon erwähnt, gleich. Mit wachsendem Atomgewicht steigt die Leitfähigkeit beträchtlich an.

115. Eine Wiederholung[1]) der vorstehenden Versuche mit genau der gleichen Versuchsanordnung hat zu Ergebnissen geführt, die durch die Gleichung (114a) weniger befriedigend dargestellt werden. Die wie oben ausgeführte graphische Darstellung liefert Kurven, die mit wachsender Konzentration sich von der Geraden entfernen und nach oben konkave Form annehmen. Ob die Verschiedenheit der benutzten Elektrodenspannungen (15 Volt gegen meist wohl höhere Werte der vorhergehenden Arbeit) die Verschiedenheit der Ergebnisse verursacht hat, kann nicht entschieden werden, da systematische Versuche mit variierter Elektrodenspannung nicht ausgeführt worden sind.

116. Es liegt schließlich eine Bestimmung der absoluten Leitfähigkeit bzw. des absoluten spezifischen Widerstandes der mit CsCl beschickten Flamme vor[2]). Die Versuchsweise unterscheidet sich von den beiden vorgenannten nur dadurch, daß nur eine einzige Flamme benutzt wird und die Stromverhältnisse an der Meßelektrode (Anode) durch Verwendung einer Schutzringanordnung scharf definiert werden. Der Elektrodenabstand beträgt 4 cm, der Abstand der beiden zur Feldmessung benutzten Sondendrähte 1 cm, und zur Erzielung eines möglichst großen Flammenfeldes wird eine Oxydkathode benutzt.

Bei einer Variation der Elektrodenspannung fand sich, daß das Verhältnis aus Stromstärke und Feldstärke, d. h. die gesuchte Leitfähigkeit, nicht vollständig unabhängig ist von den Absolutwerten des Stromes bzw. des Feldes, wie das in den vorgenannten Arbeiten stillschweigend angenommen war, sondern daß sie mit wachsender Feldstärke langsam ansteigt. Es ergab sich daraus die Notwendigkeit, die gesuchte Leitfähigkeit durch Extrapolation der beobachteten Werte auf das Feld Null zu gewinnen.

Tabelle 14.

Flammentemp. 2000° abs.

	dest. Wasser	Caesiumchlorid	
		$2\cdot10^{-5}$ n.	10^{-4} n.
Konzentration der Flamme: g Mol/ccm	—	$3{,}56\cdot10^{-15}$	$1{,}78\cdot10^{-14}$
Konzentration der Flamme: g Metall im cm³	—	$4{,}73\cdot10^{-13}$	$2{,}36\cdot10^{-12}$
spez. Widerst. $\mathrm{cm}\cdot\Omega$	$40{,}2\cdot10^{4}$	$25{,}2\cdot10^{4}$	$8{,}92\cdot10^{4}$
spez. Leitfähigk. $\frac{1}{\mathrm{cm}\cdot\Omega}$	$2{,}5\cdot10^{-6}$	$3{,}97\cdot10^{-6}$	$11{,}2\cdot10^{-6}$
Leitfähigkeit[3]) für 1 g Mol/cm³	—	25,3	65,4

[1]) A. B. Bryan, Phys. Rev. (2) 18, 275. 1921.

[2]) B. T. Barnes, Phys. Rev. (2) 23, 178. 1924.

[3]) Nach Abzug der Leitfähigkeit der reinen Flamme berechnet nach dem Quadratwurzelgesetz.

Die für zwei stark verdünnte CsCl-Lösungen in der vorstehenden Tab. 14 zusammengestellten Werte der Messung sind wohl nur der Größenordnung nach als sichergestellt zu betrachten. Der Gang mit der Konzentration erscheint nach sonstiger Kenntnis zu groß; die auf gleiche Metallkonzentration der Flamme berechneten Leitfähigkeitswerte der letzten Zeile müßten übereinstimmen.

117. Neuerdings ist genau die gleiche Versuchsweise vorwiegend zu dem Zweck benutzt worden[1]), die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zu untersuchen, worauf wir in dem folgenden § 7 zurückkommen werden. An dieser Stelle mögen nur diejenigen Ergebnisse vermerkt werden, welche sich auf die Abhängigkeit von der Konzentration und von der Natur des Metalles beziehen. Als Salze kommen die Chloride des Rubidiums und des Cäsiums zur Verwendung.

Es zeigt sich, daß die Beobachtungen sich voll befriedigend der Konzentrationsbeziehung (114a) anschließen, während das Quadratwurzelgesetz nicht zutreffend erscheint (vgl. Tab. 19). Das Verhältnis der Leitfähigkeiten, welche von den Salzen des Cäsiums bzw. des Rubidiums in äquimolekularer Konzentration in der Flamme erzeugt werden, beträgt etwa 2. Bei größeren Konzentrationen werden etwas höhere, bei niederen Konzentrationen etwas kleinere Werte erhalten.

b) Messungen der reinen Volumwirkung in der Flamme.

Die Elektrodenwirkung kann mehr oder weniger angenähert durch Verwendung einer Flammenkombination mit besonderen Elektrodenflammen und vollständig durch Benutzung kalter Elektroden ausgeschaltet werden.

1. Messungen mit einer Flammenkombination.

Die Bedingungen, unter denen eine Flammenkombination zu einwandfreien Leitfähigkeitsmessungen in Annäherung geeignet ist, sind bereits an früherer Stelle (**86**) eingehend betrachtet worden.

118. Eine mehr gelegentliche quantitative Untersuchung ist mit der in Fig. 24 gegebenen Versuchsanordnung an einigen Salzen durchgeführt worden[2]). Die Salze wurden in die Mittelflammen eingestäubt,

---

[1]) J. A. J. BENNETT, Phil. Mag. (7) **3**, 127. 1927.

[2]) F. L. TUFTS, Phys. ZS. **5**, 80. 1904.

während die Elektrodenflammen entweder unter Verwendung einer Oxydkathode rein gehalten oder zur Herabsetzung des Kathodenfalles mit einer Kochsalzlösung festgehaltener Konzentration beschickt wurden. Der Elektrodenabstand betrug 14 cm, die Elektrodenspannung meist 2 Volt, so daß mit konstant bleibender Feldstärke in den Meßflammen gerechnet werden konnte, solange die erzeugte Leitfähigkeit nicht sehr hohe Werte erreichte.

Das Zerstäuben äquivalenter Konzentrationen von NaCl und KCl in die Mittelflammen lieferte eine Steigerung der Stromstärke, die bei KCl etwa das dreifache gegenüber NaCl betrug. Auch Calciumhlcorid und Kupferchlorid zeigten eine merkliche Volumwirkung. Werden zu große Salzkonzentrationen, namentlich von stark emissiven Metallen, benutzt, so werden die Verhältnisse fehlerhaft, da dann der Elektrodenwiderstand wieder relativ groß wird gegen den Flammenwiderstand.

119. In prinzipiell ähnlicher Weise ist versucht worden[1]), den Gang der Stromstärke mit der Salzkonzentration mit nur zwei sich berührenden Flammen, einer mit einer Oxydkathode versehenen reinen Bunsenflamme und einer die Anode enthaltenden Flamme, in die das zu untersuchende Salz zerstäubt wurde, zu messen. Da hier das Flammenvolum nur klein ist, so macht sich der Einfluß der Salzdiffusion gegen die Kathode, der bei jeder Flammenkombination als vorhanden zu betrachten ist, hier besonders stark bemerkbar, und die Ergebnisse sind daher wenig geeignet zu Schlüssen auf die Leitfähigkeit.

2. Messungen mit kalten Elektroden.

120. Eine sorgfältige, kritische Untersuchung dieser Art ist mit einer Versuchsanordnung ausgeführt worden[2]), die die Mündungsfläche eines Rostbrenners als Anode benutzt, der in wenigen Zentimetern Abstand die wassergekühlte Kathode mit Schutzringanordnung gegenübersteht. Die einzelnen Teile der letzteren zeigt Fig. 37. Die innere, mit dem Galvanometer zu verbindende Elektrode besteht aus einem Messingrohr r, dessen unteres Ende mit einem kupfernen Schlußstück K hart verlötet ist. Gegen dieses Stück strömt aus einer mit einem Wasserbehälter W in Verbindung stehenden Düse das Kühlwasser, das dann erwärmt im Rohr r aufsteigt und durch ein zweites Verbindungsrohr c wieder nach W zurückströmt. Auf diese Weise wird eine ständige Kühlung erzielt, ohne daß Schwierigkeiten in der Isolierung der Anordnung auftreten.

---

[1]) G. Moreau, Ann. de chim. et phys. (8) 24, 299. 1911.

[2]) E. Zachmann, Diss. Heidelberg 1923; Ann. d. Phys. 74, 461. 1924.

Die Elektrode K wird von einer als Schutzring wirkenden, von ihr isolierten und auf gleicher Spannung befindlichen Gitterelektrode umgeben, die in Fig. 37c von der Seite und in Fig. 37b von unten zu sehen ist. Durch einen über dem Gitter befestigten Blechstreifen wird der Querarm A der Innenelektrode vor den Flammengasen geschützt, sodaß nur die leicht ausmeßbare Unterfläche von K als Elektrodenfläche in Betracht kommt.

Da bei kalten Elektroden das Flammenfeld immer sehr klein bleibt, so wird eine äußerst sorgfältige Feldmessung erforderlich. Es ist denn auch bei dieser Gelegenheit die Methode der Sondenmessung in der früher (III § 3b) besprochenen einwandfreien Weise ausgebildet worden. Alle unter III § 1 genannten Voraussetzungen der exakten Leitfähigkeitsmessung wurden eingehend geprüft und ihr Zutreffen sichergestellt.

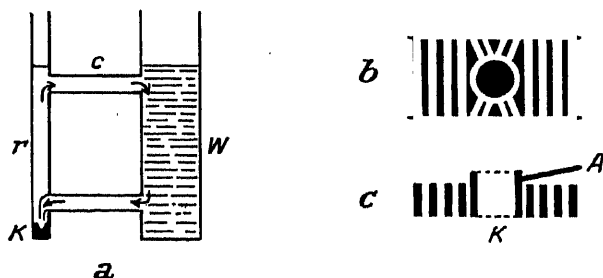



Fig. 37. Anordnungen zur Messung mit kalten Elektroden.

Zu beachten war auch eine Störung der Strommessung, die die Schutzringanordnung mit sich bringt. Werden die Elektroden isoliert, so daß kein Feld in der Flamme vorhanden ist, so tritt doch meist ein Strom auf, der von der Innenelektrode K über das Galvanometer zum Schutzring oder umgekehrt fließt und auf einen Spannungsunterschied dieser beiden Teile gegeneinander zurückzuführen ist. Dieser „Eigenstrom" muß entweder jeweils für sich bestimmt und vom Meßstrom in Abzug gebracht werden, oder man eliminiert ihn durch Kompensation der vorhandenen Spannungsdifferenz mit Hilfe einer besonders angelegten elektromotorischen Kraft.

In Fig. 38 findet sich der beobachtete Gang der Stromstärke mit der Minimalfeldstärke für die reine Leuchtgas- und Alkoholflamme und für verschiedene Natriumsalzkonzentrationen der Leuchtgasflamme bei einigen verschiedenen, optisch gemessenen Temperaturen, die den Kurven beigeschrieben sind. Fig. 39 zeigt einige entsprechende Kurven für die mit Natriumsalz beschickte Alkoholflamme (vgl. II § 1, c).

Der erste Anstieg der Kurven ist durchweg streng linear. Abweichungen von der Geraden machen sich erst bei größeren Feldern und vor allem bei größeren Konzentrationen bemerkbar. Es besteht danach keine Schwierigkeit, die Leitfähigkeit aus der anfänglichen Kurvenneigung zu entnehmen. Solange nur Relativwerte in Betracht kommen, muß weder der auffangende Querschnitt der Innenelektrode (0,95 cm²) noch die

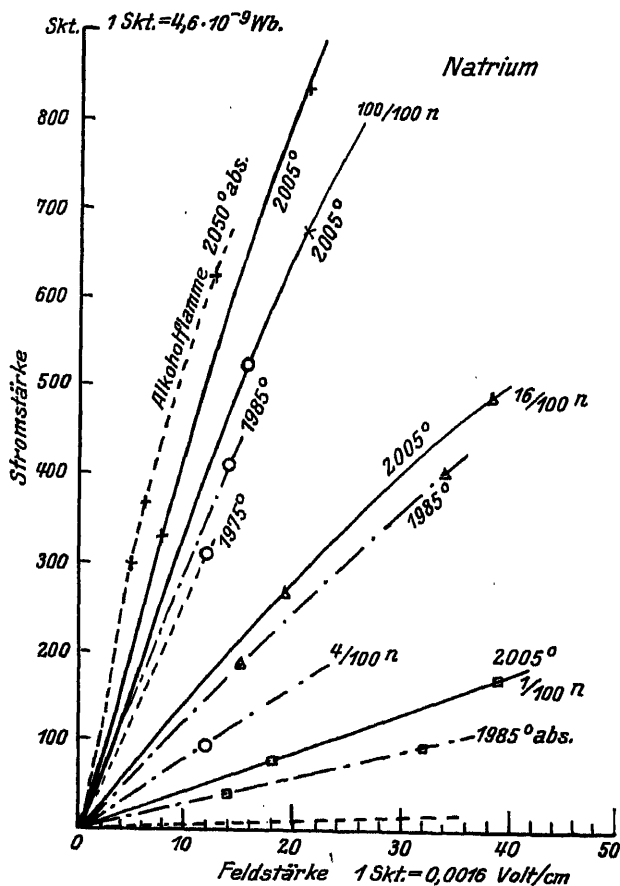



Fig. 38. Leitfähigkeit in Salzflammen.

angegebene Empfindlichkeit von Galvanometer und Elektrometer berücksichtigt werden. Die Genauigkeit der so zu findenden Relativwerte kann auf 15—20 v. H. geschätzt werden. Diejenige der Absolutwerte ist noch merklich geringer anzusetzen. Doch fällt diese geringere Genauigkeit nicht ins Gewicht, solange die Absolutwerte nur zu Vergleichen innerhalb festgehaltener Versuchsbedingungen benutzt werden, wie es im folgenden meist geschieht.

In Tab. 15 sind die gefundenen **absoluten Leitfähigkeiten** für die **Natriumflamme verschiedener Konzentration** (nach einwandfreier Elimination der Leitfähigkeit der reinen Flamme) auszugsweise zusammengestellt.

Man erkennt, daß die Abweichungen vom Quadratwurzelgesetz innerhalb der im Verhältnis 1 : 100 vorgenommenen Variation der Konzentration nicht über die Versuchsunsicherheiten hinausgehen.

Es seien noch die erhaltenen **Absolutwerte der Leitfähigkeit mit der absoluten Konzentration der Flamme verglichen**. Die Durchschnittswerte der Beobachtung zeigt Tab. 16.

Der Vergleich der auf die Konzentration eines Gramm-Moleküles im

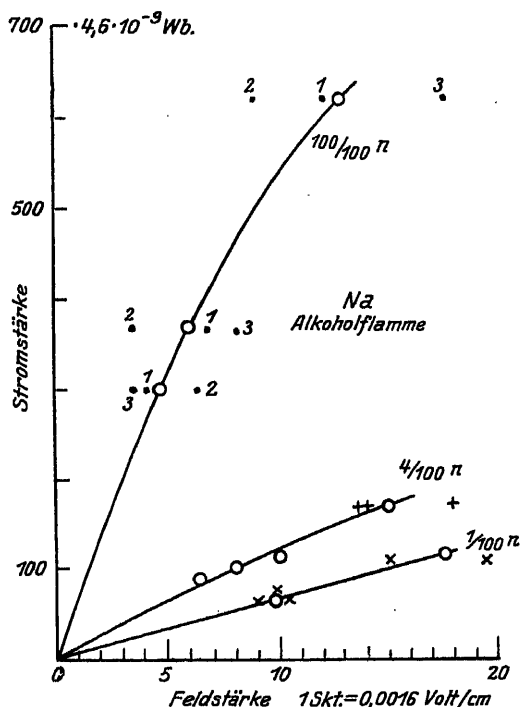



Fig. 89. Leitfähigkeit der Na-haltigen Alkoholflamme.

Tabelle 15.

Absolute spez. Leitfähigkeit in $10^{-6}\,\frac{1}{\text{cm}\,\Omega}$ Na-Flamme.

	Temp. abs.	Salzgehalt 1/100-n	4/100-n	16/100-n	100/100-n
Leuchtgasflamme	1950°	10,0	16,7		
„	1985°	9,24	21,2	37,0	86,4
		(9,24)	(18,5)	(36,9)	(92,4)
„	2005°	12,3		43,7	102,0
		(12,3)		(48,2)	(123,0)
„	2005°	12,3		43,8	137,0
Alkoholflamme	2050°	21,6	40,2		201,0
		(21,6)	(43,2)		(216,0)

Die eingeklammerten Werte sind mit Hilfe des Quadratwurzelgesetzes aus dem jeweils bei der kleinsten Konzentration beobachteten Wert berechnet.

Kubikzentimeter umgerechneten Leitfähigkeitswerte der letzten Zeile der Tabelle, die für Natrium gelten, mit den entsprechenden Werten der Tab. 14 für Caesium zeigt, daß letztere etwa das zehnfache der ersteren

Tabelle 16.

	Leuchtgasflamme			Alkohol-flamme
	rein	1/100 - n Na	1/1 - n Na	1/1 - n Na
Temperatur abs.	2000°	2000°	2000°	2050°
Konzentration der Flamme: g Mol/cm³	—	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1{,}2 \cdot 10^{-9}$
Konzentration der Flamme: g Metall im cm³	—	$2{,}31 \cdot 10^{-10}$	$2{,}31 \cdot 10^{-8}$	$2{,}78 \cdot 10^{-8}$
spez. Leitfähigkeit $\frac{1}{\text{cm} \cdot \text{Ohm}}$	$0{,}5-0{,}8 \cdot 10^{-6}$	$10-15 \cdot 10^{-6}$	$100-140 \cdot 10^{-6}$	$200 \cdot 10^{-6}$
spez. Leitfähigk. für 1 g Mol/cm³ berechnet nach dem Quadratwurzelgesetz.	—	3,8	3,8	5,8

betragen, was dem Sinne der Verschiedenheit nach der durchweg beobachteten Zunahme der Leitfähigkeit mit wachsendem Atomgewicht des Alkalimetalls entspricht.

Auf den speziellen, in der gegenwärtigen Untersuchung gefundenen zahlenmäßigen Gang der Leitfähigkeit mit dem Atomgewicht gehen wir im folgenden § 5 näher ein.

c) Leitfähigkeitsmessung mit Wechselstrom.

Auf eine Genauigkeit, die derjenigen der im Vorausgegangenen betrachteten Gleichstrommessungen nahe käme, machen die bisher versuchten Wechselstrommessungen keinen Anspruch. Es ist auch durch die bisherige Erfahrung nicht sichergestellt, wie weit die der Auswertung der Methode zugrunde liegenden Vorstellungen, namentlich über die Bewegung der Elektronen im Wechselfeld der Flamme, tatsächlich zutreffen. Das Verfahren sei hier nur seiner prinzipiellen Eigenart wegen kurz erwähnt.

121. Der Grundgedanke des Verfahrens[1]) ist der folgende: Die Elektrodenanordnung in der Flamme wird als Kapazität aufgefaßt, die durch die Gegenwart bewegter Ladungen in der Flamme eine Veränderung erfährt. Die Betrachtung der Trägerwanderung im Wechselfeld macht

[1]) H. A. Wilson und E. Gold, Phil. Mag. (6) **11**, 484. 1906; vgl. auch A. B. Bryan, Phys. Rev. (2) **23**, 189. 1924; H. A. Wilson und A. B. Bryan, Phys. Rev. (2) **23**, 195. 1924. Als Schwingungserzeuger dient in diesen neueren Untersuchungen die Elektronenröhre.

s wahrscheinlich, daß diese Veränderung proportional ist der Quadrat- urzel aus der Konzentration der Träger jedes Vorzeichens, umgekehrt roportional der Spannungsamplitude des Wechselstromes, und daß sie nabhängig ist vom Elektrodenabstand und von der Periode des Wechsel- eldes. Man kann also durch Messung der Kapizitätsänderung die Träger- ichte zu ermitteln versuchen, der die Leitfähigkeit proportional ist.

Die ursprüngliche Versuchsanordnung zeigt Fig. 40. Der in der Flamme efindliche Meßkondensator E besteht aus zwei konaxialen, kleinen ylinderelektroden aus Platin. Derselbe ist mit zwei unveränderlichen Kapazitäten C_1 und C_2 und einer veränderlichen Kapazität C_3 in einer Brückenschaltung vereinigt. Der Brückendraht MN enthält einen Gleichrichter D, an dessen Klemmen das Galvanometer G angelegt

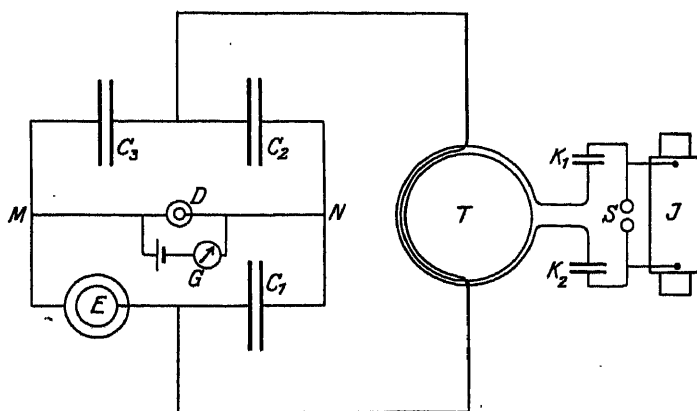



Fig. 40. Anordnung zur Leitfähigkeitsmessung mit Wechselstrom.

st. Die Wechselspannung liefert ein aus Induktorium I, Funkenstrecke S, len Kapazitäten K_1 und K_2 und dem Transformator T gebildeter Schwingungskreis. Die Periode wurde zwischen $7 \cdot 10^4$ und $6 \cdot 10^6$ 1/sek ariiert. Das Galvanometer wird zunächst durch geeignete Einstellung on C_3 stromlos gemacht, wenn E sich in der reinen Flamme befindet. Wird der Flamme dann Salzdampf zugeführt, so zeigt das Galvanometer vieder einen Ausschlag, der durch Änderung von C_3 abermals zum Verschwinden gebracht wird. Diese Änderung ist dann ein Maß für die gesuchte Trägerdichte.

Für die reine Flamme fand sich auf diesem Weg beispielsweise die Elektronendichte $Q = 1{,}1 \cdot 10^9$ cm^{-3}, für die mit normal CsCl be- chickte Flamme $Q = 3{,}9 \cdot 10^{11}$ cm^{-3}, während die Metallkonzentration labei $2 \cdot 10^{12}$ Atome/cm^3 war. Es würde also auf je fünf Metallatome in Elektron gekommen sein. Die Ergebnisse können indes höchstens ler Größenordnung nach als treffend betrachtet werden (vgl. auch **173**).

d) Zusammenfassung der Ergebnisse des § 4.

122. Die Untersuchungen zur Frage der Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Salzflamme von der Konzentration und der Natur des verdampfenden Salzes sind zu scheiden in solche, bei denen die gemessene Leitfähigkeit einer Trägerbildung sowohl an den Elektroden als im Volum der Flamme zuzuschreiben ist, und in solche, bei denen ausschließlich eine Trägerbildung im Flammenvolum vorliegt. Ein Teil der Versuchsergebnisse, namentlich der Untersuchungen der ersten Gruppe, beruht ledigleich auf Stromstärkemessungen, und es ist nicht sichergestellt, daß ein Einfluß des Salzes auf die Größe der maßgebenden Feldstärke immer vollständig ausgeschlossen ist, wenn die Versuchsweise auch meist den Voraussetzungen zur Erreichung dieses Ziels möglichst gerecht zu werden sucht.

Es scheint, daß die bis jetzt erreichte Meßgenauigkeit nicht genügt, um mit Bestimmtheit einen prinzipiellen Unterschied in den Ergebnissen der beiden Versuchsgruppen erkennen zu lassen. Die Übereinstimmungen und die Abweichungen der Aussagen verschiedener Arbeiten der gleichen Versuchsgruppe sind von nahe gleicher Größe wie diejenigen der Arbeiten verschiedener Versuchsgruppen.

Das Quadratwurzelgesetz der Konzentration genügt allen vorliegenden Beobachtungen in erster Näherung. Es kann noch nicht als entschieden bezeichnet werden, ob die allgemeinere, mit zwei Konstanten versehene Gleichung (114a) die Meßergebnisse erheblich besser wiederzugeben vermag. Es ist in dieser Hinsicht zu wünschen, daß die Untersuchungen der reinen Volumwirkung fortgesetzt und auf einen größeren Konzentrationsbereich ausgedehnt werden.

Werden äquimolekulare Lösungen verschiedener Salze des gleichen Metalls in die Flamme zerstäubt, so können Verschiedenheiten der Leitfähigkeit auftreten, die aber offenbar meist geringfügig sind. Diese Verschiedenheiten sind jedenfalls zurückzuführen auf entsprechende Verschiedenheiten der Flüchtigkeit bzw. der thermischen Dissoziation oder auch der chemischen Reduktion der verschiedenen Salze. Da den freien Metallatomen, insbesondere den Alkalien, eine weit überwiegende Emissivität zukommt, so ist deren Konzentration in der Flamme stets für die Leitfähigkeit bestimmend.

Die Leitfähigkeit, welche äquimolekulare Lösungen der Salze der verschiedenen Alkalimetalle in der Flamme erzeugen, wächst beträchtlich mit dem Atomgewicht des Metalls. Wir gehen hierauf im folgenden Abschnitt weiter ein.

§ 5. Leitfähigkeit und Atomgewicht.

123. Der Versuch einer genaueren Feststellung des durch die Beobachtungen gegebenen Zusammenhangs der Leitfähigkeit der Flamme mit dem Atomgewicht des wirksamen Metalles begegnet der Schwierigkeit, daß die auf äquimolekulare Mengen des eingestäubten Salzes bezogenen relativen Leitfähigkeiten der verschiedenen Metalldämpfe sich bei allen Versuchen mehr oder weniger merklich abhängig zeigen von der Natur des Salzes und von der Konzentration der benutzten Lösung. Ein einigermaßen befriedigender Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen wird sich daher möglichst auf die gleichen Salze und Konzentrationen beziehen müssen. Die in der folgenden Zusammenstellung (Tab. 17) angegebenen Werte sind überall, wo es möglich war, den Beobachtungen an den Chloriden bei Lösungs-Konzentrationen zwischen etwa $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{100}$ normal entnommen worden. Die Flammentemperatur dürfte in allen verglichenen Fällen nahe die gleiche (etwa 2000° abs.) gewesen sein. Wo sehr kleine Elektrodenabstände vorlagen

Tabelle 17.

Leitfähigkeit und Atomgewicht. Alkalimetalle.

Metall	relatives Atomgewicht	relative Leitfähigkeiten (Na = 1)					
		glühende Elektroden					Kalte Elektroden
		1	2	3	4	5	6
		ARRHENIUS 1891	SMITHELLS 1899	H. A. WILSON 1916	BRYAN 1921	BENNET 1927	ZACHMANN 1928
Li	0,30	0,38	0;36				0,53
Na	1	1	1	1	1		1
K	1,70	7,7	5,0	9,3	5,3		1,42
Rb	3,72	10,1	9,8	11,8		Verhältnis	
Cs	5,77	14,3	19,3	25,0		1 : 1,9	

Bemerkung zu 1: Mittelwerte aus den Messungen der Chloride bei den Konzentrationen n/4, n/16 und n/64 (vgl. 111).

Zu 2: Entnommen aus Tab. 11 (112) für die Chloride nach den Messungen bei 0,227 Volt Elektrodenspannung.

Zu 3: Entnommen aus Tab. 13 (114).

Zu 4.: Aus den an Chloriden und Karbonaten gemessenen Werten interpoliert für eine Lösung von 0,5 normal. Die Verhältniszahlen zeigen sich stark von der gewählten Konzentration abhängig.

Zu 5: Mittelwert aus den für verschiedene, sehr kleine Konzentrationen der Chloride der beiden Metalle bei 1950° abs. aus den Beobachtungsdaten berechneten Einzelwerten (vgl. 117 und 126).

Zu 6: Siehe das Nachfolgende (124).

wie bei den Untersuchungen der 1. u. 2. Kolonne), muß allerdings eine merkliche Kühlung der Flamme durch die Elektroden angenommen werden.

Die Zusammenfassung aller für den vorliegenden Zweck geeignet erscheinenden Versuchsergebnisse liefert das durch Tabelle 17 wiedergegebene Bild.

Der Vergleich der Ergebnisse der mit glühenden Elektroden ausgeführten Beobachtungen zeigt in allen Fällen eine sehr beträchtliche Zunahme der Leitfähigkeit mit dem Atomgewicht, die viel größer ist, als beispielsweise der Proportionalität mit dem Atomgewicht entspräche.

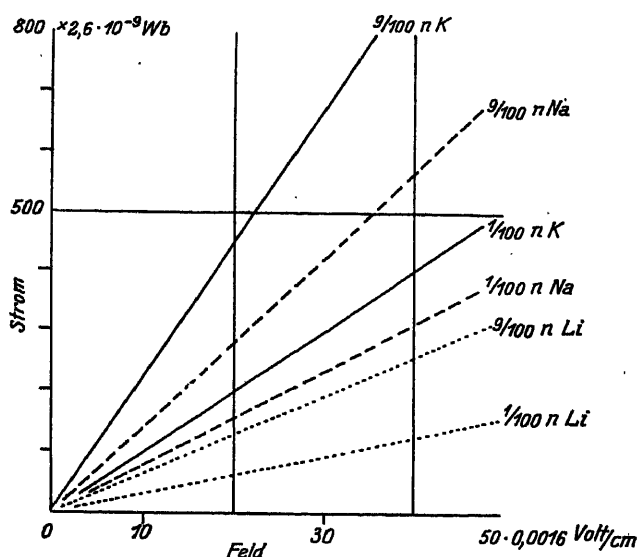



Fig. 41. Leitfähigkeit in Alkalisalzflammen, gemessen mit kalten Elektroden.

Die Abweichungen der einzelnen Untersuchungen voneinander sind recht beträchtlich; es läßt sich aber kein systematischer Zusammenhang mit den Bedingungen der jeweiligen Versuchsweise erkennen. Auch kann kaum ein etwa verschiedener, nirgends angemerkter, Reinheitsgrad der benutzten Substanzen merkliche Abweichungen verschulden. Nach allem muß die gegenwärtige Kenntnis der Beziehung der Leitfähigkeit zum Atomgewicht, wie sie durch die Untersuchungen mit glühenden Elektroden vermittelt wird, als sehr wenig gesichert bezeichnet werden.

124. Die hierhergehörigen Messungen mit kalten Elektroden[1]) sind in der früher (**b 2**) besprochenen Weise mit $\frac{1}{100}$-, $\frac{9}{100}$- und $\frac{10}{100}$-

[1]) E. Zachmann, a. a. O.

Normallösungen der Chloride von Lithium, Natrium und Kalium ausgeführt worden. Die sehr sorgfältig gemessenen Stromfeldkurven finden sich auszugsweise in Fig. 41. Ihr Verlauf ist im benutzten Feldbereich ein völlig linearer, so daß die Leitfähigkeitsbestimmung

Tabelle 18.

Leitfähigkeit und Atomgewicht. Kalte Elektroden.

Metall	$\sqrt{A}$	1/100 - n			9/100 - n			10/100 - n		
		λ	λ rel ↓	$\lambda/\sqrt{A}$	λ	λ rel. ↓	$\lambda/\sqrt{A}$	λ	λ rel. ↓	$\lambda/\sqrt{A}$
Li	2,65	4,0	0,53	1,5	12,4	0,55	4,7	12,5	0,50	4,7
		1,00 rel. →			3,10 rel.			3,12 rel.		
Na	4,80	7,5	1	1,55	22,5	1	4,7	23,7	1	4,9
		1,00 rel. →			3,00 rel.			3,16 rel.		
K	6,25	10,0	1,33	1,6	32,2	1,43	5,1	33,7	1,51	5,4
		1,00 rel. →			3,22 rel.			3,37 rel.		
$\sqrt{\text{Konzentrat.}}$ rel.		1,00 →			3,00			3,16		

aus der Neigung der Geraden völlig einwandfrei ist. Die Ergebnisse verzeichnet Tabelle 18.

Die Zahlen zeigen: 1. Der Gang der Leitfähigkeit mit der Konzentration ist bei allen drei Metallen durch das Quadratwurzelgesetz gegeben. 2. Der Anstieg der Leitfähigkeit mit wachsendem Atomgewicht des Metalls ist innerhalb der Genauigkeitsgrenzen unabhängig von der Konzentration. 3. Das Verhältnis $\frac{\lambda}{\sqrt{A}}$ ist für jede Konzentration innerhalb einer Vertikalspalte praktisch konstant, d. h. die Leitfähigkeit ist proportional der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht.

Überträgt man die Mittelwerte der ralativen Leitfähigkeit der drei Metalle auf Tab. 17 (Vertikalspalte 6), so erkennt man, daß die Messungen an kalten Elektroden, die auch zum erstenmal unter Ausschluß aller ersichtlichen methodischen Fehlerquellen ausgeführt worden sind, einen gänzlich verschiedenen Gang der Leitfähigkeit mit dem Atomgewicht anzeigen gegenüber allen bisherigen Messungen mit glühenden Elektroden. Es ist bis jetzt nicht zu entscheiden, auf welche Ursachen im einzelnen dieser Unterschied zurückzuführen ist. Er ist so groß, daß es kaum verständlich wäre, wenn man ihn ausschließlich durch die Mitmessung der Elektrodenwirkung im Falle der Benutzung glühender Elektroden deuten wollte, zumal im Gang der Leitfähigkeit mit der Konzentration derartige Unterschiede nicht auftreten. Ein quantitativer Unterschied der beiden Versuchsgruppen liegt noch in der Höhe

der wirksam werdenden Feldstärke. Ob in dieser Hinsicht Schwierigkeiten vorliegen, wird die künftige Untersuchung prüfen müssen. Es ist bei dieser Sachlage vollständig unzulässig, die mit glühenden Elektroden erhaltenen Ergebnisse zur Grundlage für die Prüfung gewisser, auf die reine Volumwirkung bezüglicher theoretischer Vorstellungen zu machen, wie dies versucht worden ist[1]).

§ 6. Leitfähigkeit der Flamme bei gleichzeitiger Gegenwart zweier Metalle.

125. Wenn die Trägererzeugung in Salzflammen (weit überwiegend) auf das Zusammentreffen von Metallatomen mit Flammenmolekülen zurückzuführen ist (Kap. I, **21**), so darf der Erzeugungsvorgang bei allen praktisch verwendbaren Konzentrationen der Flamme für jedes Metallatom als unabhängig verlaufend von allen anderen Atomen in der Flamme angesehen werden. Man kann diese Folgerung beispielsweise dadurch experimentell prüfen, daß man untersucht, in welchem Maße die in der Flamme von einem Metall erzeugte Leitfähigkeit durch die Hinzufügung eines anderen Metalles geändert wird.

Gilt das Quadratwurzelgesetz der Konzentration, so ist zu erwarten[2]), daß die resultierende Leitfähigkeit $\lambda_{12} = \sqrt{\lambda_1^2 + \lambda_2^2}$ wird, wenn sich die Indizes auf die beiden verschiedenen Metalle beziehen.

Legt man die allgemeinere Beziehung (114a) zugrunde, so ist zu erwarten[3]), daß $\frac{x^2 - 1}{x} = \frac{k_1}{b_1 + a_1 x} + \frac{k_2}{b_2 + a_2 x}$ wird, wenn x wie früher (**114**) die resultierende Leitfähigkeit der Salzflamme, bezogen auf diejenige der reinen Flamme ist und k_1 bzw. k_2 die Konzentrationen der beiden Metalle bezeichnen. Diese Beziehung geht für große x in den Ausdruck $x^2 = \frac{k_1}{a_1} + \frac{k_2}{a_2}$ über, der dem für λ_{12} zuvor angegebenen entspricht.

Es sind mehrfach Versuche zu dieser Frage angestellt worden. Mit glühenden Elektroden sind Mischungen von Kalium- und Natrium-[4]) bzw. Kalium- und Caesiumsalzen[5]), mit kalten Elektroden Mischungen von Natrium- und Lithiumsalzen[6]) untersucht worden. Alle Beobachtungen sprechen für die Unabhängigkeit der einzelnen Trägerbildungsvorhänge voneinander.

---

1) H. A. Wilson, Proc. Roy. Soc. London A. **119**, 1. 1928.
2) Vgl. auch E. Zachmann, a. a. O.
3) H. A. Wilson, Phil. Trans. A. **216**, 87. 1916.
4) H. A. Wilson, a. a. O., S. 87; A. B. Bryan, Phys. Rev. (2) **18**, 275. 1921.
5) A. B. Bryan, a. a. O.
6) E. Zachmann, a. a. O.

§ 7. Leitfähigkeit und Temperatur.

Daß die bei gegebener Elektrodenspannung eine Flammenschicht durchfließende Stromstärke mit wachsender Temperatur der Flamme erheblich steigen kann, ist von vielen Beobachtern gelegentlich festgestellt worden. Es ist auch lange bekannt (vgl. Kap. I, **6**), daß diese Erscheinung zu einem großen Teil auf die Temperatursteigerung der Kathode und die dadurch veranlaßte Erniedrigung des Kathodenfalls zurückzuführen ist. Handelt es sich um die Feststellung des Einflusses der Temperatur auf die wahre Leitfähigkeit der Flamme, die gegenwärtig allein in Betracht kommt, so müssen gleichzeitig Strom- und Feldmessungen ausgeführt werden. Werden dabei nicht kalte Elektroden benutzt, so hängt die gemessene Leitfähigkeit naturgemäß nicht nur won den Vorgängen im Flammenvolum sondern auch von der mit wachsender Temperatur zunehmenden Mitwirkung der Kathode als Trägerquelle ab.

126. Es liegt zu der Frage bis jetzt nur eine einzige systematische Untersuchung[1]) vor. Benutzt wird eine ausgedehnte, aus mehreren Quarzröhrchen brennende Flamme. Der Abstand der schwach glühenden Platinelektroden beträgt 3,5 cm; die Kathode ist mit Calciumoxyd bedeckt, die Anode hat Schutzringanordnung mit einer Innenelektrode von 4,5 mm Durchmesser. Die Feldmessung erfolgt mit zwei dünnen, durch Quarzröhrchen geschützten Platinsonden, die in 1 cm gegenseitigem Abstand an der Stelle des Feldminimums in der Flamme stehen. Die Temperatur der Flamme (und damit allerdings auch die chemische Beschaffenheit) wird durch Beimischung von Kohlensäure innerhalb der Grenzen 1570 und 1920^0 abs. verändert. Die Temperaturmessung erfolgt optisch (vgl. Kap. II **58**).

Es ist bei diesen Untersuchungen noch zu berücksichtigen, daß infolge der Zumischung der Kohlensäure weder die Zerstäubungsweise der Lösung, noch die Flammengeschwindigkeit und der Querschnitt der Flamme für die verschiedenen Temperaturen unverändert bleibt. Es ändert sich daher für jede Temperatur die Metallkonzentration der Flamme, auch wenn die Konzentration der zerstäubten Lösung festgehalten wird. Bezeichnet v die Flammengeschwindigkeit und G denjenigen Faktor, mit dem die Lösungskonzentration k g Mol/l multipliziert werden muß, um die Flammenkonzentration in g Mol/cm^3 zu erhalten, so kommen in der vorliegenden Untersuchung den verschiedenen Temperaturen die folgenden Werte dieser Größen zu:

---

[1]) J. A. J. Bennett, Phil. Mag. (7) **3**, 127. 1927.

Temperatur abs.	v cm/sec	G
1920°	422	$1{,}71 \times 10^{-10}$
1870	419	1,62
1720	394	2,21
1670	387	2,36
1570	392	2,37

In Fig. 42 sei das Ergebnis der Leitfähigkeitsbestimmung für die reine und für die Rubidiumflamme verzeichnet. Die beigeschriebenen Konzentrationen sind diejenigen der zerstäubten Lösung. Die Kurven für die Salzflamme geben also noch nicht denjenigen Gang der Leit-

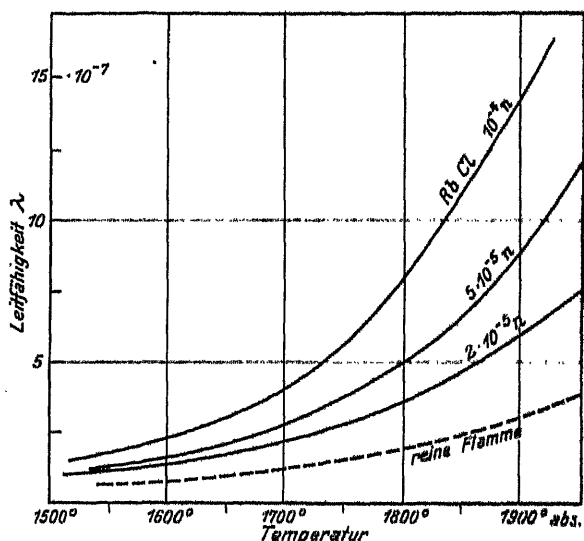



Fig. 42. Leitfähigkeit und Temperatur.

fähigkeit mit der Temperatur an, der bei konstanter Flammenkonzentration zu erwarten wäre. Um diesen zu erhalten, müssen die Ordinaten mit gewissen Umrechnungsfaktoren multipliziert werden, welche den mitgeteilten Gang der G mit der Temperatur berücksichtigen. Da dieser Gang nicht sehr groß ist, so darf die Reduktion der λ-Werte auf gleiche Flammenkonzentration jedenfalls in Annäherung mit Hilfe des Quadratwurzelgesetzes vorgenommen werden. Man erhält dann diejenigen Umrechnungsfaktoren f (auf die Konzentration der heißesten, nicht mit Kohlensäure gekühlten Flamme), die in der zweiten Kolonne der Tab. 19 verzeichnet sind. Diese Tabelle enthält die unmittelbaren Meßergebnisse für die Caesiumflamme.

Die Umrechnung der λ-Werte auf gleiche Flammenkonzentration kann auch hier durch Multiplikation mit den Faktoren f, die für alle Lösungskonzentrationen die gleichen sind, geschehen.

Tabelle 19.

Leitfähigkeit und Temperatur. λ in $\frac{1}{\Omega \cdot \text{cm}}$ CsCl.

Temperatur abs.	Umrechnungsfaktor f	Lösungskonzentration c g Mol/l				
		$0{,}31 \cdot 10^{-4}$	$0{,}62 \cdot 10^{-4}$	$1{,}25 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
1920°	1	$1{,}45 \cdot 10^{-6}$	$2{,}37 \cdot 10^{-6}$	$3{,}81 \cdot 10^{-6}$	$7{,}13 \cdot 10^{-6}$	$12{,}1 \cdot 10^{-6}$
1870	1,027	1,35	1,83	3,13	5,61	9,3
1720	0,880	0,69	1,11	1,69	2,91	4,2
1670	0,851	0,58	0,87	1,32	2,39	3,4
1570	0,850	0,46	0,76	1,03	1,75	2,55

Der Gang mit der Temperatur ist demjenigen bei der Rubidiumflamme analog. Die Absolutwerte von λ sind aber bei der Caesiumflamme gleicher Konzentration höher (vgl. **117**).

§ 8. Leitfähigkeit und Druck.

127. Messungen der Abhängigkeit der Leitfähigkeit der metalldampfhaltigen Flamme vom Druck, d. h. von der Anzahl der gleichzeitig mit dem Dampf vorhandenen Flammengasmoleküle in der Volumeinheit, sind mit der Absicht ausgeführt worden, auf diesem Wege den Vorgang der Trägerbildung, d. h. der Elektronenbefreiung aus den Metallatomen näher zu ergründen. Da für die kinetische Betrachtung dieses Vorganges ursprünglich zwei Möglichkeiten der Auffassung gegeben waren[1]), nämlich die Annahme bevorzugter Trägerbildung beim Zusammentreffen entweder der Metallatome untereinander oder der Metallatome mit Flammengasmolekülen, so schien eine Entscheidung am direktesten erhältlich zu sein aus Versuchen mit Metallflammen, welche unter variiertem Druck brennen. Denn fände man bei gleichem Metallgehalt die freie Elektronenzahl in der Flamme unabhängig vom Druck, also unabhängig von der Anzahl der nichtmetallischen Atome in der Raumeinheit, so würde die erstgenannte Möglichkeit zutreffen. Es würde in diesem Fall die Leitfähigkeit der Flamme, da dieselbe außer von der Anzahl der Träger auch von deren Geschwindigkeit (vgl. IV) abhängt, umgekehrt proportional mit dem Druck sich

[1]) Vgl. P. Lenard, Heidelb. Akad. A. **34**, 5. 1911.

ändern müssen. Die einzige zu der Frage vorliegende Beobachtung[1]) schien mit dieser Folgerung ursprünglich vereinbar zu sein. Doch zeigte sich inzwischen, daß ihrer theoretischen Auswertung überhaupt große Bedenken entgegenstehen.

128. Die Beobachtung erfolgt in der Weise, daß die Bunsenflamme in einen Druckkessel eingebaut wird, der mit den erforderlichen Zuführungen für die Gase und die elektrischen Verbindungen versehen ist und gleichzeitig eine Anordnung zur Abführung der Verbrennungsgase besitzt. Gemessen wird die Stromstärke zwischen zwei in der Flamme befindlichen glühenden Platinelektroden mit 1,2 cm gegenseitigem Abstand, während eine Salzperle derart in die Flamme gebracht wird, daß deren leuchtender Dampfstreifen die Elektroden nicht berührt. Damit eine möglichst geringe Diffusion des Dampfes vorliegt, wird ein Strontiumsalz benutzt. Als Maß der „Leitfähigkeit" wird jeweils derjenige Zahlenwert angesehen, der durch Subtraktion der in der reinen Flamme (bei 100 Volt Elektrodenspannung) gemessenen Stromstärke von der in der metallhaltigen Flamme unter sonst gleichen Bedingungen gemessenen sich findet.

129. Die Beobachtungsergebnisse sind die folgenden (Tab. 20):

Tabelle 20.
Stromstärke und Druck. Strontiumflamme.

Druck p Atmosphären	„Leitfähigkeit" λ (willkürl. Einh.)	$p \cdot \lambda$	$p^2 \cdot \lambda$
1	10,4	10,4	10,4
1,6	6,2	9,9	15,9
1,95	3,6	7,2	13,6
2,4	2,3	5,5	13,2
2,55	2,4	6,1	15,6
3,1	1,3	4,0	12,5
4,0	0,8	3,2	12,8
4,05	0,8	3,2	12,9
5,0	0,55	2,75	13,7
5,2	0,50	2,6	13,5

Die „Leitfähigkeit" nimmt mit wachsendem Druck sehr stark ab, und zwar wesentlich stärker als umgekehrt proportional mit dem Druck. Als Ursache der verstärkten Abnahme glaubte man die störende Mitwirkung der Dampfdiffusion nach der Kathode hin, die in der Tat mit abnehmendem Druck wachsen muß, ansehen zu dürfen. Später schienen die Beobachtungen als ein ungefälschter Hinweis auf eine be-

[1]) E. N. DA C. ANDRADE, Diss. Heidelberg 1911; Phil. Mag. (6) 24, 15. 1912.

sondere Gesetzmäßigkeit gelten zu dürfen, nachdem man erkannt hatte[1]), daß sie eine gute Proportionalität der „Leitfähigkeit" mit dem Quadrat des reziproken Druckes anzeigen.

Es ist demgegenüber auf mehrere Einwände gegen die Zuverlässigkeit der Messungen überhaupt hinzuweisen[2]). Die Versuche sind zunächst auf keine sichere Kenntnis der in Betracht kommenden Feldstärken und ihrer Abhängigkeit vom Druck gestützt. Es ist außerdem die stillschweigend vorausgesetzte Konstanz der Metallkonzentration, die bei Benutzung von Salzperlen ohnedies kaum erreichbar ist, nicht geprüft. Schließlich muß mit einer Veränderlichkeit der Flammentemperatur mit dem Druck gerechnet werden, durch welche die Meßergebnisse zweifellos beeinflußt sind. Man kann aus diesen Gründen, ganz abgesehen von der Schwierigkeit solcher Messungen, die angegebenen Werte kaum als Grundlage für irgendwelche theoretischen Schlüsse benutzen, wie dies noch neuerdings[3]) geschieht.

§ 9. Leitfähigkeit und Natur der Flammengase.

130. Die älteren in dieser Richtung angestellten Versuche hatten vor allem den Zweck, zu entscheiden, wie weit die Gegenwart des Wasserdampfes in der Leuchtgasflamme für die Flammenleitung maßgebend und die ursprüngliche Auffassung, nach der die Leitung auf Hydrolyse zurückzuführen sei (**111**), gerechtfertigt ist. Die Beobachtungen an der trockenen, metallfreien Kohlenoxydflamme[4]) (**34**) und der durch Zerstäubung mit Salz und gleichzeitig allerdings auch mit Wasserdampf versehenen Cyanflamme[5]) zeigen, daß die geringen Unterschiede, welche hier der Stromdurchgang gegenüber der Leuchtgasflamme zeigt, offenbar durch Unterschiede der Temperatur bedingt sind und daß die Verschiedenheit des chemischen Verbrennungsvorganges nicht in Betracht kommt[6]).

Da die Leitfähigkeit der Salzflammen durch die Gegenwart der durch eine niedrige Trägerbildungsspannung ausgezeichneten Metallatome bedingt ist, so ist für sie die Einflußlosigkeit der besonderen Natur der

---

[1]) E. Marx, Ann. d. Phys. **50**, 534. 1916.

[2]) Vgl. E. Zachmann, Ann. d. Phys. **74**, 510. 1924.

[3]) E. Marx, Flammenleitung, 528. 1927.

[4]) A. de Hemptinne, ZS. f. phys. Chem. **12**, 258. 1893.

[5]) A. Smithells, H. M. Dawson und H. A. Wilson, ZS. f. phys. Chem. **32**, 318. 1900.

[6]) Vgl. auch die Beobachtungen an der Alkoholflamme (**120**, insbesondere Tab. 15).

Flammengase in allen Fällen, in denen nicht mit erheblicher chemischer Bindung der Metallatome zu rechnen ist, gegenwärtig außer Zweifel.

131. Besonders ausgedehnte und vielfache Untersuchung hat der Einfluß eines Chlorgehaltes der Flamme gefunden, der durch Einleiten von Salzsäure- oder Chloroformdampf weitgehend variierbar ist (vgl. **35**).

Messungen mit glühenden Elektroden, die mit den Chloriden und teilweise den Nitraten von Lithium, Kalium und Caesium bei Elektrodenspannungen von 0,22 bis 5,6 Volt und 0,2 cm Elektrodenabstand ausgeführt worden sind[1]), zeigen, daß die mit Entleuchtung der Flamme verbundene Zuführung von Chloroformdampf die mit der größeren Elektrodenspannung erhaltenen Stromstärken etwas vermehrt, während bei der kleinsten Elektrodenspannung durchweg eine Verminderung der Stromstärke auftritt. Dieselbe Erscheinung wird bei großen Elektrodenabständen mit glühenden reinen Platinelektroden beobachtet[2]). Sie erklärt sich dadurch, daß beim Vorhandensein eines beträchtlichen Kathodenfalls (reine Kathode und hohe Kathodenspannung) die infolge einer Verringerung dieses Gefälles durch das Chlor (vgl. **105**) verursachte Stromsteigerung die leitfähigkeitsvermindernde Wirkung des Chlors im Flammenvolum überwiegt, während beim Nichtvorhandensein eines starken Kathodenfalles (niedere Elektrodenspannung) die letztere Wirkung, d. h. die Leitfähigkeitsverringerung, vorherrscht. Damit stimmt überein, daß die einwandfreie, auf gleichzeitige Messung der Strom- und Feldstärke gestützte Leitfähigkeitsbestimmung, die von Veränderungen des Spannungsverlaufes unbeeinflußt ist, stets eine Verringerung der Leitfähigkeit durch Chlor anzeigt und außerdem, daß bei Verwendung einer salz- bzw. oxydbedecken Kathode (kleiner Kathodenfall) auch bei höheren Elektrodenspannungen eine Stromverminderung beobachtet wird[3]).

Die letztgenannte Erscheinung geht besonders deutlich aus Versuchen mit einer Flammenkombination (vgl. **86**) hervor[4]). Werden die Elektrodenflammen mit CaO-Elektroden versehen und gleichzeitig mit Kochsalz beschickt, während die zu untersuchenden Salze in die Mittelflammen eingestäubt werden unter abwechselnder Zuführung von Chloroformdampf, so zeigt sich ein angenäherter Parallelismus zwischen der Verminderung der Stromstärke und der an ausgewählten Emissionslinien gemessenen Verminderung der Helligkeit durch das Chlor (Tab. 21).

---

[1]) A. Smithells, H. M. Dawson und H. A. Wilson, a. a. O.
[2]) H. A. Wilson, Phil. Trans. A. **216**, 72 und 88. 1916.
[3]) H. A. Wilson, Phil. Trans. A. **216**, 88. 1916.
[4]) F. L. Tufts, Phys. ZS. **5**, 76, 158. 1904.

Der Fall des Chlorcalciums ist wohl insofern komplizierter, als hier auch das Chloridspektrum in der Flamme auftritt.

Bei anderen Versuchen, in denen die Wirkung einiger als Perle eingeführter Salze in der gewöhnlichen Bunsenflamme, der Chlorwasserstoff- und der Kohlenoxydflamme durch Stromstärkemessungen mit reinen Platinelektroden verglichen wird[1]), ist weder in

Tabelle 21.

Leitfähigkeit und Helligkeit. Chloreinfluß.

Salz in den Mittelflammen	Der Chloroformdampf verringert die	
	Helligkeit auf	Stromstärke auf
Li Cl	64 v. H.	62 v. H.
Na Cl	78	73
$CaCl_2$	71—51	43

den Relativ- noch in den Absolutwerten der Stromstärke ein wesentlicher Einfluß der Natur der Flamme beobachtet worden. In der Chlorwasserstofflamme haben sich hier offenbar die beiden entgegengesetzten oben besprochenen Einflüsse gerade kompensiert.

Der Chloreinfluß läßt deutlich erkennen, daß eine Vermehrung des chemisch gebundenen Zustandes[2]) der Metallatome in der Flamme zu einer Erniedrigung der Leitfähigkeit führt.

Viertes Kapitel.

Wanderungsgeschwindigkeit der Elektrizitätsträger.

Unter der spezifischen Wanderungsgeschwindigkeit bzw. der Wanderungsgeschwindigkeit schlechthin verstehen wir den von den Trägern in der Zeiteinheit im elektrischen Einheitsfeld durchlaufenen Weg. Ihr praktisches Maß ist dementsprechend $\frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$. Ihre experimentelle Ermittelung ist vor allem insofern bedeutungsvoll, als sie die Möglichkeit bietet, die Eigenschaften der Elektrizitätsträger und damit die elektrischen Vorgänge in der Flamme überhaupt zu erkennen und quantitativ zu verfolgen.

[1]) C. Fredenhagen, Ann. d. Phys. 20, 133. 1906.

[2]) Vgl. auch J. Franck u. G. E. Gibson, ZS. f. Phys. 50, 691. 1928.

§ 1. Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit von der Natur der Elektrizitätsträger.

(Gleichungen der Wanderungsgeschwindigkeit.)

132. Um aus den beobachtbaren Wanderungsgeschwindigkeiten auf die Natur der Träger schließen zu können, ist es erforderlich, zunächst umgekehrt Träger mit bestimmt angenommenen Eigenschaften vorauszusetzen und die für die Wanderungsgeschwindigkeit sich hieraus ergebenden theoretischen Folgerungen zu ziehen. Man kann dann wieder umgekehrt aus dem Vergleich dieser Folgerungen mit der Erfahrung auf die in Frage stehenden Eigenschaften zu schließen versuchen.

Für den Fall eines mit der Ladung e und der Masse M_T versehenen Trägers, der sich wie ein Gasmolekül zwischen den anderen Gasmolekülen bewegt (bei Voraussetzung vollkommen elastischer Stöße an glatter Kugeloberfläche), ist schon frühzeitig[1]) die streng begründete Wanderungsgeschwindigkeits-Gleichung

$$\text{(132a)} \qquad w = \frac{e}{\pi \cdot D s^2 W} \, \frac{1+\mu}{2\sqrt{\mu}} \cdot \frac{1}{300} \, \frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$$

abgeleitet worden, in welcher

D die Dichte des Mediums ist, in dem der Träger sich bewegt,

W die mittlere ungeordnete Geschwindigkeit der Mediumsmoleküle,

$\mu = \dfrac{M_T}{M_T + M}$ ein Massenverhältnis darstellt,

M die Masse der Mediumsmoleküle und

s die Radiensumme von Träger und Mediumsmolekül ist.

Durch spätere fortschreitende Verfeinerung[2]) hat der Ausdruck die durch zwei Faktoren erweiterte Form

$$\text{(132b)} \qquad w = \frac{e}{\pi \cdot D s^2 W} \, \frac{1+\mu}{2\sqrt{\mu}} \cdot \Omega_\mu \, \frac{3}{3+\mu} \, \frac{1}{300} \, \frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$$

angenommen, in welcher der „Verteilungsfaktor" Ω_μ der Tatsache Rechnung trägt, daß die molekularen Geschwindigkeiten, die in der ursprünglichen Gleichung nur mit einem Mittelwert berücksichtigt sind, dem Maxwellschen Verteilungsgesetz unterworfen sind, während der zweite Faktor $\dfrac{3}{3+\mu}$ der Relativgeschwindigkeit der Moleküle gegen den Träger Rechnung trägt.

Beide hinzugekommenen Faktoren hängen von dem durch die Natur des Trägers beeinflußten Massenverhältnis μ ab. Letzteres ist sehr

---

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 3, 313. 1900.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 40, 393. 1913; 41, 53. 1913; 60, 329. 1919; 61, 665. 1920.

klein, wenn der Träger ein freies Elektron ist; es wird $\mu = \frac{1}{2}$, wenn die Trägermasse gleich derjenigen der Mediumsmoleküle ist, und $\mu = 1$ ist der höchstmögliche Wert für sehr große Trägermasse. Wenn μ von 0 auf 1 wächst, so ändert sich der Faktor $\frac{3}{3+\mu}$ nur in dem kleinen Intervall von 1 bis $\frac{3}{4}$. Einen etwas stärkeren Gang hat der ebenfalls von μ abhängige Faktor Ω_μ. Einen Überblick über die für alle praktisch wichtigen Fälle maßgebenden Zahlenwerte gibt die Tab. 22[1]).

Tabelle 22.
Zahlenwerte zur Gleichung (132b).

μ	Ω_μ	$\Omega_\mu \frac{3}{3+\mu}$	$\frac{1+\mu}{2\sqrt{\mu}} \Omega_\mu \frac{3}{3+\mu}$	Beispielsfall
0	2,546	2,546	∞	
0,00002	2,546	2,546	284,5	Freie Elektronen in N_2
0,0003	2,546	2,546	73,5	Freie Elektronen in H_2
0,1	2,264	2,192	3,82	
0,5	1,516	1,298	1,38	$M_T = M$
0,9	1,081	0,833	0,837	Gewöhnl. Träger in Luft
1	1	0,750	0,750	Grobe Partikel

133. Man erkennt, daß die beiden Formeln (132a) und (132b) nur bei sehr kleiner Trägermasse merklich voneinander verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten ergeben, während sie für Massen von der Größenordnung der Gasmoleküle nur wenig voneinander abweichen. Für Fragen der Trägerwanderung in der Flamme sind alle diese Unterschiede bis jetzt praktisch kaum von Bedeutung geworden, da die Genauigkeit der Geschwindigkeitsmessung, wie sich im folgenden zeigen wird, noch so gering ist, daß die Verfeinerung der Rechnung für die bisher gezogenen Schlüsse auf die Natur der Elektrizitätsträger ganz belanglos bleibt. Diese bekannten und wichtigen Schlüsse, wie der über den Wechsel der Zustände der Metallatome in Flammen und der über das Vorhandensein freier Elektronen in der Flamme, konnten vielmehr ganz treffend auch schon mit der einfacheren alten Formel (132a) gezogen werden (Kap. I § 4).

Man kann den endgültigen Ausdruck (132b) zur Sonderung der maßgebenden Einflüsse auf die Wanderungsgeschwindigkeit in drei Faktoren zerlegen: Der erste Faktor $\frac{1}{\pi s^2}$ bringt den Einfluß der Größe des Trägers zum Ausdruck, der zweite $\frac{3(1+\mu)}{2\sqrt{\mu}(3+\mu)} \Omega_\mu$ den Einfluß der

[1]) Nach P. Lenard, Ann. d. Phys. 60, 350. 1919.

Masse des Trägers und der dritte $\frac{1}{DW}$ den Einfluß von Druck und Temperatur des Mediums.

Wichtig ist die Feststellung des sehr geringen Einflusses der Trägermasse in allen Fällen, in denen diese Masse nicht sehr klein ist. Die Kolonne 4 der Tabelle 22 gibt den die Masse enthaltenden Faktor; derselbe ändert sich nur im Verhältnis von rund 2:1, wenn die Masse des Trägers von der eines einzelnen Mediummoleküls bis zu ganz beliebiger Größe anwächst. Nur bei kleinsten Partikeln erhält die Masse erheblichen Einfluß; ist der Träger das Elektron, so kommt es hier wesentlich noch auf die Masse der Gasmoleküle an, unter denen das Elektron sich bewegt.

Der Einfluß des Druckes ist ausschließlich ein solcher auf die Dichte D des Mediums, wenn die Natur des Trägers selbst (e, m und r) unverändert bleibt. Unter dieser Voraussetzung ist also $w \sim \frac{1}{p}$.

Der Einfluß der Temperatur macht sich, wieder Konstanz der Natur des Trägers vorausgesetzt, sowohl in der Veränderung der Dichte D als der mittleren molekularen Geschwindigkeit W der Mediumsmoleküle geltend. Es ergibt sich hieraus $w \sim \sqrt{\Theta}$, wenn Θ die absolute Temperatur ist.

134. Sonderfälle. — a) Hat der Träger die Masse der Mediumsmoleküle, unter denen er sich bewegt ($\mu = 0{,}5$), so ist

$$w = 1{,}38 \frac{e}{\pi D s^2 W} \frac{1}{300}.$$

Die Wanderungsgeschwindigkeit eines mit der Elementarladung versehenen Flammengasmoleküls findet sich mit den nachgenannten Flammenkonstanten zu $w = 72 \frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$.

b) Ist der Träger ein Metallatom mit der Elementarladung ($e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ stat.), so ergeben sich für die Bunsenflamme von 1800^0 C mit den Flammenkonstanten $D = 0{,}00011 \text{ g cm}^{-3}$, $W = 154000 \text{ cm sec}^{-1}$. mittlerer Radius der Flammengasmoleküle $r = 1{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm (vgl. Kap. II § 6) die in Tabelle 23 zusammengestellten Wanderungsgeschwindigkeiten w_+^0 einiger Metallatome, deren gleichzeitig angegebene Radien aus dem Atomgewicht A und dem spezifischen Gewicht D im festen Aggregatzustand bei 0^0 C nach der Beziehung

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 A M_H}{4 \pi D}} = 0{,}734 \cdot 10^{-8} \cdot \sqrt[3]{\frac{A}{D}} \text{ cm}$$

als Annäherungswerte berechnet sind.

Nimmt man tetraedrische Gruppierung der als Kugeln gedachten Atome im festen Körper an, d. i. eine Gruppierung mit so wenig Zwischenräumen, als ohne Deformation möglich ist, so berechnet sich

$$r = \sqrt[3]{\frac{A \cdot M_H}{4\sqrt{2} \cdot D}}.$$

Die auf diese Weise erhältlichen Radien, vermindert um die Amplitude der Wärmebewegung, sind ebenfalls in der Tabelle, eingeklammert, verzeichnet[1]). Den Werten liegen teilweise etwas andere spez. Gewichte zugrunde. Die Verschiedenheiten der Ergebnisse deuten die Unsicherheit an, mit der bei diesen Atomradien mangels anderer Bestimmungsstücke noch gerechnet werden muß.

Tabelle 23.
Wanderungsgeschwindigkeit einiger Metallatome in der Bunsenflamme.

	Li	Na	K	Rb	Cs	Tl
μ	0,274	0,554	0,678	0,822	0,878	0,917
r cm	1,9	2,1	2,6	2,8	3,0	$1{,}9 \cdot 10^{-8}$
	(1,4)	(1,77)	(2,19)	(2,35)	(2,53)	(1,95)
$w_+^0 \frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$	76,5	34,8	22,2	17,2	14,4	25,6
$w_+^0 \cdot \sqrt{A}$	203	167	139	159	166	[365]

Da der benutzte Atomradius nach seiner Herleitung als ein oberer möglicher Grenzwert anzusehen ist, so sind die Werte von w als untere mögliche Grenzwerte zu betrachten. Die wahren w-Werte könnten aber nur um geringe Beträge höher sein, da kleine Verschiedenheiten des Radius, wie sie beispielsweise gegen die eingeklammerten Werte vorhanden sind, wegen seiner Verbindung mit dem Radius der Flammengasmoleküle nicht stark ins Gewicht fallen.

Die Wanderungsgeschwindigkeit der Atome der Alkalimetalle nimmt mit wachsendem Atomgewicht ab. Es ist auffallend, daß sich w ungefähr umgekehrt proportional mit der Wurzel aus dem Atomgewicht der zur gleichen Gruppe gehörigen Metalle ändert, worauf schon von anderer Seite[2]) aufmerksam gemacht worden ist. Es folgt dies in einiger Näherung aus der Tatsache, daß für die Alkalimetallreihe $r^2/\sqrt{A}$ nahe konstant ist[3]).

---

[1]) Nach P. Lenard, Heidelb. Akad. A. 17, 10. 1914.
[2]) E. Marx, Flammenleitung, 1927. S. 660.
[3]) Vgl. P. Lenard, Heidelb. Akad. A. 17, 10. 1914.

c) Ist der Träger ein Elektron, das sich mit gastheoretischer Geschwindigkeit nach Art von Gasmolekülen bewegt, d. h. unter elastischen Stößen an den Molekülen reflektiert wird, wie es der Wirklichkeit zu entsprechen scheint[1]), so wird

$$w_{frei} = 1{,}84 \cdot \frac{4\sqrt{2}}{3} \cdot \sqrt{\frac{M}{m}} \cdot w_{abs.}$$

wenn $m = M_T$ die Masse des Elektrons und $w_{abs.}$ diejenige Wanderungsgeschwindigkeit ist, welche das dauernd von einem Flammengasmolekül absorbierte Elektron hätte und die im obigen zu $72 \frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$ für die Bunsenflamme angegeben worden ist. Daraus berechnet sich für die Bunsenflamme in runder Zahl $w_{frei} = 46\,000 \frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$.

Die wirkliche Wanderungsgeschwindigkeit könnte größer sein, falls die Flammenmoleküle merkliche Durchlässigkeit für die langsamen Elektronen der Flamme zeigten, worüber zurzeit nichts Sicheres bekannt ist. Sie könnte andererseits kleiner sein, wenn viel echt absorbierende Moleküle in der Flamme sind (wie z. B. bei Chlorgehalt).

d) Würde der Zustand des Elektrons zwischen dem freien und dem absorbierten abwechseln derart, daß das mit gastheoretischer Geschwindigkeit bewegte freie Elektron im Mittel jeweils $(\varrho - 1)$-mal an den Gasmolekülen reflektiert, dann aber absorbiert im Trägerzustand ξ freie Weglängen zurücklegen würde, so daß es also auf durchschnittlich ϱ Weglängen im freien und $(\xi - \frac{1}{2})$ Weglängen im absorbierten Trägerzustand wäre, worauf der Zyklus der Zustände sich wiederholen könnte, so fänden sich die Zeiten τ_ϱ bzw. τ_ξ, welche zur Zurücklegung der ϱ freien bzw. $(\xi - \frac{1}{2})$ absorbierten Weglängen in der Flamme erforderlich wären, nach den Prinzipien der kinetischen Gastheorie zu[2])

$$\tau_\varrho = \frac{\varrho}{\pi r^2 N \cdot \sqrt{W^2 + W_e^2}}, \quad \tau_\xi = \frac{\xi - \frac{1}{2}}{\pi (r + r_n)^2 \cdot N \cdot \sqrt{W^2 + W_n^2}},$$

wenn N die Anzahl Gasmoleküle in der Raumeinheit,

r deren Radius,

r_n und W_n Radius und molekulare Geschwindigkeit des negativen Trägers.

W_e die mittlere gaskinetische Geschwindigkeit des Elektrons ist.

---

[1]) Vgl. P. Lenard, Heidelb. Akad. A. 17, 21. 1914; P. Lenard, „Quantitatives über Kathodenstrahlen", Neuherausgabe S. XIV. 1915; auch P. Lenard und A. Becker, Wiens Handbuch 14, 386ff. 1927.

[2]) P. Lenard, Ann. d. Phys. 40, 393. 1913; Heidelb. Akad. A. 17, 10. 1914.

Nach diesem rechnerischen Überblick wenden wir uns den experimentellen Bestimmungen der Wanderungsgeschwindigkeiten in der Flamme zu.

§ 2. Die Methoden der Wanderungsgeschwindigkeitsmessung in der Flamme.

135. Die Methoden zur direkten Messung der Wanderungsgeschwindigkeit beruhen im allgemeinen auf der Ermittlung des Weges, den die Träger unter der gleichzeitigen Einwirkung der sie bewegenden Gasströmung und eines entgegen oder quer gerichteten elektrischen Feldes zurücklegen. Die vielfach unkritische Verwendung dieser Methoden hat in vielen Fällen das Erkennen der wahren Verhältnisse verhindert. Ja man muß sagen, daß wir heute trotz zahlreicher Beiträge zur Frage der Wanderungsgeschwindigkeit noch weit davon entfernt sind, die zwar in qualitativer Hinsicht gut geklärten Verhältnisse auch quantitativ zu beherrschen.

Die Anwendung des genannten Meßprinzips setzt voraus, daß die der Beobachtung unterliegenden Träger während der Dauer ihrer Untersuchung entweder völlig konstant bleibende oder in so raschen Wechseln sich wiederholende Eigenschaften besitzen, daß mit einem Mittelwert ihres Zustandes gerechnet werden kann. Im ersten Fall ist die gemessene Wanderungsgeschwindigkeit die wahre, dem betreffenden Zustand zugehörige; im zweiten Fall ist sie ein Mittelwert über verschiedene wahre Geschwindigkeiten, die für sich nicht beobachtbar sind, die man aber versuchen kann, aus dem Mittelwert unter Zuhilfenahme anderer Vorstellungen und Zusammenhänge zu erschließen. Treffen diese Voraussetzungen nicht zu, so muß die Messung zu völlig undefinierten und also unbrauchbaren Ergebnissen führen. Die Entscheidung darüber, ob die jeweilige Meßweise geeignet ist, einwandfreie Werte zu liefern oder nicht, ist nur auf dem Wege sorgfältiger Berücksichtigung aller vorhandenen unzweifelhaften Kenntnis und kritischer, weitgehender Variation des Meßverfahrens, die Unbekanntes hervortreten läßt, möglich. Da die Mehrzahl der vorliegenden Untersuchungen diesen Forderungen nicht gerecht wird, bedürfen ihre Verfahren und Ergebnisse nachträglich besonderer Kritik.

Zu der genannten Schwierigkeit, welche der Erzielung genauer Versuchswerte entgegentreten kann, kommen diejenigen Schwierigkeiten hinzu, welchen die Bestimmung der die Trägergeschwindigkeit beeinflussenden Faktoren, wie z. B. der Flammengeschwindigkeit, der wirksamen Feldstärke usw., begegnen kann.

Wird die Wanderungsgeschwindigkeit indirekt aus der Leitfähigkeit der Flamme herzuleiten versucht, so treten für die Beurteilung der Genauigkeit die im vorausgehenden Kapitel angeführten Gesichtspunkte hinzu.

Gesicherte Zahlenwerte wird man schließlich von den unter den wenig einfachen Verhältnissen der Trägerbewegung im Magnetfeld (Halleffekt) ausgeführten, an sich interessanten Messungen zur Zeit noch am wenigsten erwarten dürfen.

§ 3. Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Elektrizitätsträger.

a) Messungen mit der Gegenstrommethode.

Die von der Flammenströmung nach oben geführten Elektrizitätsträger werden der gleichzeitigen Einwirkung eines zu ihrer Bahn parallelen elektrischen Feldes von solcher Richtung ausgesetzt, daß das Feld der Strömung entgegenwirkt und also die ursprüngliche Geschwindigkeit verringert oder vollständig kompensiert. Die gesuchte Wanderungsgeschwindigkeit im Einheitsfeld ergibt sich aus der beobachtbaren Geschwindigkeitsänderung, der Größe des wirksamen Feldes und der Flammengeschwindigkeit.

Fig. 43. Versuchsanordnung zur Messung von Wanderungsgeschwindigkeiten nach der Gegenstrommethode.

136. In dieser Weise sind die ersten Messungen der im Flammeninneren auftretenden Trägergeschwindigkeiten ausgeführt worden[1]). Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 43. Die Flamme F enthält zwei in einigen Zentimetern Abstand voneinander befindliche Drahtnetze N_1 und N_2, von denen das obere mit dem positiven Pol einer andererseits geerdeten Spannungsquelle verbunden ist, während das untere über ein Galvanometer zur Erde geleitet

[1]) H. A. Wilson, Phil. Trans. A. 192, 514. 1899.

wird. Ein mit einer 2 cm weiten Öffnung versehener Schirm PP unmittelbar über N_2 soll verhindern, daß Träger aus langsameren, dem Rande benachtbarten Teilen der Flamme die Beobachtung stören.

Wird unter die Anode eine Salzperle gebracht und die Elektrodenspannung von kleinen Werten allmählich gesteigert, so bleibt die am Galvanometer meßbare Stromstärke anfänglich nahe konstant, beginnt aber bei einer bestimmten Mindestspannung zu größeren Werten anzusteigen. Diese Mindestspannung liefert gerade diejenige Feldstärke, welche genügt, um die im Salzdampf erzeugten positiven Träger der Flammenströmung entgegen an das untere Netz zu treiben. In diesem Grenzfall ist die im Felde auftretende Trägergeschwindigkeit der Flammengeschwindigkeit gerade entgegengesetzt gleich.

Als Flammengeschwindigkeit wird derjenige Wert angenommen, welcher sich aus der der Flamme zugeführten Leuchtgas- und Luftmenge und dem Brennerquerschnitt berechnet und daher sicherlich unzutreffend ist. Zur Ermittlung der wirksamen Feldstärke wird die Potentialverteilung zwischen den beiden Netzen bei Abwesenheit des Salzdampfes mit Einfachsonde gemessen und angenommen, daß der kleinste so gefundene Wert für die Trägerwanderung der maßgebende sei.

Die Beobachtung zeigte, daß die Mindestspannung für alle Alkalimetalle nahe gleich groß (etwa 100 Volt bei 5 cm Elektrodenabstand) war. Daraus wurde als für alle Alkalimetalle gemeinsamer mittlerer Wert der Wanderungsgeschwindigkeit $w_+ = 62 \frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$ berechnet.

Hierzu ist zu bemerken, daß das benutzte Verfahren im Falle gleichzeitigen Vorhandenseins verschiedener Trägergeschwindigkeiten nur Angaben für die schnellsten Träger zuläßt; denn diese werden zur Umkehr in der Flamme die geringste Feldstärke benötigen. Andererseits ist als maßgebendes Feld für die kompensierte Trägergeschwindigkeit derjenige kleinste Wert anzusetzen, der bei Gegenwart des Salzdampfes und der gefundenen Minimalspannung unterhalb derjenigen Schicht auftritt, bis zu welcher bei fehlendem Feld keine merkliche Trägermenge durch Diffusion hingelangt. Da der zur Berechnung von w_+ benutzte Wert ein ganz in der Nähe der Anode gefundener ist, also einer Stelle zugehört, an der sich danach die Salzperle befindet, so ist die getroffene Wahl der Feldstärke nicht zulässig[1]); sie dürfte unter Berücksichtigung des Spannungsverlaufes in größerem Abstand von der Anode vielleicht in treffenderer Weise zehnmal höher einzusetzen sein, was den Wert der Wanderungsgeschwindigkeit im gleichen Verhältnis verringern würde.

---

[1]) Worauf zuerst E. N. DA C. ANDRADE, Diss. Heidelberg 1911, hingewiesen hat.

137. Ebensowenig wie diese erste Untersuchung der Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Träger der Flamme kann eine spätere Wiederholung[1]) des gleichen Meßverfahrens als einwandfrei bezeichnet werden. Die Feldverteilung wird jetzt zwar bei Anwesenheit des Salzes gemessen, wobei aber wieder irrtümlicherweise angenommen wird, daß das Feld innerhalb des Dampfgebietes das maßgebende sei. Auch die Flammengeschwindigkeit wird wieder aus der dem Brenner zuströmenden Gasmenge berechnet.

Eine bei dieser Gelegenheit neu behandelte Frage ist die nach der Temperaturabhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit. Die Flammentemperatur wird durch Änderung des Gasluftgemisches und durch Änderung der Maschenweite des unteren Netzes verändert und mit Thermoelement gemessen (vgl. II § **4**). Die Genauigkeit der Temperaturangaben ist einer kritischen Beurteilung nicht zugänglich, da keinerlei Einzelheiten angegeben werden, auf die es gerade bei Messungen mit dem Thermoelement sehr ankommt.

Die Beobachtungen scheinen für eine beträchtliche Steigerung der Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Träger der Alkalisalzdämpfe mit der Temperatur zu sprechen (von 6 auf 350 $\frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$, wenn die Temperatur von 1150 auf 1950° C wächst). Über 1300° C soll sich für alle untersuchten Salze die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit ergeben, was auf eine Identität der positiven Träger aller Salze hinwiese. Der Temperaturgang wird auf Salzanlagerung an die ursprünglichen Träger zurückgeführt.

Wegen der Benutzung eines unrichtigen Feldwertes sind alle Zahlenangaben für w_+ sicherlich viel zu groß. Mit Benutzung der vermutlich unterhalb der Salzperle vorhanden gewesenen Feldstärke kommt man zu Werten für w_+, die wohl mindestens 50mal kleiner sein müssen als die oben angegebenen.

138. Daß bei verbesserter Meßweise in der Tat viel kleinere Wanderungsgeschwindigkeiten gefunden werden als die oben angegebenen, zeigt die Wiederholung der ältesten Untersuchung (**136**) unter verbesserten Bedingungen[2]). Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 44. Sie unterscheidet sich von der älteren Anordnung dadurch, daß die abziehenden Flammengase von einem Schornstein K aufgenommen und weggeführt werden, wodurch verhindert wird, daß Metall teilweise

[1]) S. G. Lusby, Proc. Cambridge Phil. Soc. **16**, 26. 1910; Phil. Mag. (6) **22**, 775. 1911.

[2]) H. A. Wilson, Phil. Trans. A. **216**, 70. 1916.

rch verunreinigte Zimmerluft von unten in die Flamme kommt und e Messungen stört. Das obere Netz C wird wie früher positiv geladen, ihrend die von einem Schutznetz umgebene untere Platinelektrode er das Galvanometer zur Erde geleitet ist. Wesentlich ist vor allem, ß die maßgebende Feldstärke jetzt an der richtigen Stelle gessen und daß ein genaues Verfahren zur Bestimmung der ammengeschwindigkeit (II, **67**; IV, **139**) gewandt wird.

Fig. 44. Verbesserte Anordnung zur Messung von Wanderungsgeschwindigkeiten nach der Gegenstrommethode.

Wird eine Salzperle dicht unter der Anode die Flamme gebracht, so zeigt sich jetzt bei cm Elektrodenabstand selbst bis zu Elekodenspannungen von 2700 Volt, entsprechend ner wirksamen Feldstärke von 100 Volt/cm iterhalb der Perle, keine wesentliche Stromeigerung, die anzeigen würde, daß die posiven Träger gegen die Flammenströmung von)0 cm/sek zur Auffangselektrode kämen. Erst i 3 cm Elektrodenabstand und etwa 2000 Volt lektrodenspannung liegen Anzeichen vor, daß diesem Fall die Trägerwanderung nach unten rade die Aufwärtsbewegung übersteigt. Als 'anderungsgeschwindigkeit ist hiernach und var für alle untersuchten Alkalisalze, etwa

$$w_+ = 1 \frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$$

ızunehmen. Es ist dies diejenige Größenrdnung, die unter Berücksichtigung insbesonre der fehlerhaften Feldmessung auch durch ie früheren Bestimmungen wahrscheinlich emacht ist.

139. Das elektrische Verhalten des leuchtenden Metallampfes in der Flamme. — In Anlehnung an viel ältere Beobchtungen der Ablenkung des leuchtenden Metalldampfstreifens im ektrischen Feld, die bereits im Kap. I (**13**, **14**) als grundlegend hervorehoben worden sind und im Nachfolgenden (§ **3b**) noch näher betrachtet erden sollen, ist versucht worden, das elektrische Verhalten des leuchtenden Metalldampfes auch nach der Gegenstrommethode zu unterıchen[1]). Das angewandte Verfahren ist das zur Bestimmung der

[1]) H. A. Wilson, a. a. O., S. 64ff.

Flammengeschwindigkeit ersonnene, auf das schon an früherer Stelle (Kap. II, **67**) hingewiesen worden ist. Die Anordnung wird im Prinzip durch Fig. 45[1]) dargestellt.

Ein Rostbrenner B wird durch die Ansatzröhre E mit einer Gasluftmischung versehen. Durch eine zweite Röhre H wird der Flamme in regelmäßigen Stößen Zerstäuberluft zugeführt. Es geschieht dies in der Weise, daß diese Luft durch eine Hahnanordnung S hindurchgeführt wird, die auf der Achse eines Elektromotors sitzt und bei jeder vollen Umdrehung dem Luftstrom viermal den Durchtritt gestattet. Auf der Achse sitzt außerdem eine Scheibe Sch, die mit geeigneten Ausschnitten A versehen ist, durch welche die Flamme in der Periode der eintretenden Salzstöße beobachtet wird. Bei geeigneter Umdrehungszahl werden die einzelnen Salzwolken PP in bestimmten Abständen voneinander stationär sichtbar. In der Flamme befinden sich als Elektroden zwei Platinnetze, von denen das eine N_1 auf einem den Brenner umgebenden Metallzylinder aufgelötet ist und zusammen mit dem Brenner auf negative Spannung gebracht werden kann, während das andere N_2 die untere Kaminöffnung K bedeckt und über ein Galvanometer zur Erde geleitet werden kann.

Fig. 45. Anordnung zu stoßweiser Einführung von Salz in die Flamme.

Betrachtet man ein leuchtendes Teilchen im Abstand x von der unteren Elektrode in der Flamme, so ist

ohne elektrisches Feld $$\frac{dx}{dt} = v \text{ (Flammengeschwindigkeit)}$$

und im elektrischen Feld F $$\frac{dx'}{dt} = (v - wF)$$

[1]) Teilweise entnommen aus J. A. J. Bennett, Phil. Mag. (7) **3**, 134. 1927.

wenn w die Wanderungsgeschwindigkeit des leuchtenden Teilchens ist. Daraus ergibt sich

$$dx - dx' = \frac{w}{v} F \cdot dx \quad \text{und} \quad x - x' = \frac{w}{v} \int_0^x F\,dx.$$

Hier ist $(x - x')$ diejenige Verschiebung, die ein leuchtendes Teilchen unter dem Einfluß des elektrischen Feldes erfährt und die also aus der vom Feld bewirkten Verschiebung der einzelnen Salzwolken, deren Lage mit Hilfe einer Zeigeranordnung Z festgehalten werden kann, entnommen werden muß. Das Integral $\int_0^x F\,dx$ ist die Spannungsdifferenz zwischen der unteren Elektrode und der Flammenstelle, an welcher die Beobachtung vorgenommen wird. Bezeichnet man diese mit V, und setzt man den gegenseitigen Abstand zweier aufeinander folgender Wolken gleich Δx, so wird

$$w = z \cdot \frac{\Delta x (x - x')}{V},$$

wenn z die Zahl der Stöße in der Zeiteinheit ist.

Um w zu erhalten, muß also vor allem der Abstand zweier Wolken voneinander und die durch eine bestimmte Spannungsdifferenz V bewirkte Verschiebung der einzelnen Wolke entgegen der Flammenströmung gemessen werden. Um merkliche Einflüsse der Salzkonzentration auf die Spannungsverteilung auszuschließen, können nur sehr geringe, eben noch gut sichtbare Konzentrationen benutzt werden.

Bei der Ausführung der Messung namentlich mit Natrium und Strontium konnte bis zu Werten von V = 2000 Volt kein Einfluß des Feldes auf den leuchtenden Dampf mit Sicherheit nachgewiesen werden. Es wird daraus geschlossen, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der leuchtenden Teilchen nicht größer sein könne als $0{,}0075 \frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$ und daß sie wahrscheinlich überhaupt Null sei. Gegenüber diesem mit den Beobachtungen des Dampfstreifens (vgl. b) in Widerspruch stehenden Schluß ist zu bemerken, daß dem hier benutzten Meßverfahren prinzipiell nicht die Genauigkeit und Sicherheit der Dampfstreifenmethode zugeschrieben werden kann, welche in der Streifenneigung ein außerordentlich feines Kriterium für die Einwirkung eines elektrischen Feldes besitzt und welche unmittelbar zeigt (vgl. Fig. 1), daß der Streifen stets etwas schiefer läuft als die metallfreie Flamme, ausgenommen

wenn der Streifen im Saum der Flamme ist, wo die Wanderung tatsächlich fehlt[1]).

Wurde der Brenner selbst statt eines darüber befindlichen Netzes zur Kathode gemacht, so traten merkliche Verschiebungen der leuchtenden Wolke (bis zu 5 mm für 1000 Volt) auf, die Einwirkungen des Feldes auf die reine Flamme zugeschrieben werden. Diese Deutung ist indes mit den älteren Flammenbeobachtungen im elektrischen Querfelde (Fig. 1 a und b) kaum vereinbar.

140. Die Wanderungsgeschwindigkeit positiver radioaktiver Atome in der Flamme. Ein weiterer Beitrag zur Kenntnis der Wanderungsgeschwindigkeit positiver Träger wird durch die Untersuchung der Bewegung radioaktiver Atome in der Flamme zu liefern versucht[2]). Die wieder zur Anode gemachte obere Elektrode wird mit aktivem Niederschlag von Thor-B und Thor-C im radioaktiven Gleichgewicht bedeckt. Das letztere führt der Flamme bei seinem unter α-Strahlemission erfolgenden Zerfall positive Rückstoßatome von Th-C″ zu, die sich als positive Elektrizitätsträger im Flammengas bewegen. Bei hinreichend großem Felde zwischen der Anode und der in einigem Abstand darunter in der Flammenachse befindlichen Kathode können diese Träger gegen die Flammenströmung wandern und an der Kathode abgefangen werden. Ihr Nachweis geschieht dadurch, daß man die Kathode aus der Flamme entfernt und mit Hilfe des Elektroskopes auf Aktivität untersucht.

Wegen der Flüchtigkeit der radioaktiven Ausgangssubstanz bei höherer Temperatur müssen beide Elektroden durch Wasser gekühlt werden. Die Anode besteht aus einem Messingröhrchen von 2 mm Durchmesser, das zu einem Bügel umgebogen ist, über den ein Drahtnetz gelötet ist. Das Ganze wird galvanisch versilbert zum Schutz gegen chemische Angriffe der Flamme. Als Kathode dient ein Messingrohr von 4 mm Durchmesser, das quer durch die Flamme hindurchgeht und von beiden Seiten durch übergeschobene Messingröhrchen bis auf ein mittleres Stück von 2 cm Länge abgeschirmt wird.

Das Verfahren hat den Vorteil, daß der Entstehungsort der Träger gegenüber der Anwendung von Salzperlen besser begrenzt und daher die Auffindung der für die Abwärtswanderung maßgebenden Mindestfeldstärke erleichtert wird. Ein weiterer Vorteil ist der, daß schon sehr geringfügige Mengen der Träger wegen des sehr empfindlichen radioaktiven Nachweises zur Messung genügen, die den Spannungsverlauf durch ihre Gegenwart praktisch nicht beeinflussen.

[1]) Vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 85, 740. 1928.

[2]) H. Schönborn, ZS. f. Phys. 4, 118. 1921.

Da gekühlte Elektroden benutzt werden, ist aber eine sehr sorgfältige ɘldmessung erforderlich. Dies ist bei der Durchführung der Messung, e nur mit einer einzigen Sonde und ohne Berücksichtigung der „Eigen-ıannung" derselben erfolgte, nicht genügend beachtet worden. Es ist hwer zu entscheiden, in welchem Maße infolgedessen mit einer Un-ɔherheit der Ergebnisse zu rechnen ist. Diese Ergebnisse fallen durch e Höhe der Wanderungsgeschwindigkeit und durch starke Abhängigkeit ɔm benutzten Elektrodenabstand, die dem Temperatureinfluß zu-ɔschrieben wird, auf. Die angegebenen Werte gehen von 200 auf)0 $\frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$ für Elektrodenabstände von 15 bis 25 mm.

Um die tatsächlichen Verhältnisse besser übersehen zu können, wäre ohl auch eine größere Variation der Versuchsbedingungen erforderlich ɔwesen. Eine Übereinstimmung der wirklichen Wanderungsgeschwindig-ɘit dieser Atomsorte mit derjenigen der positiven Träger in der Salz-amme muß jedenfalls nicht erwartet werden. Es ist vor allem sehr ıwahrscheinlich, daß diese Atome den gleichen elektrischen bzw. ıemischen Zustandswechseln unterworfen sind wie die meist unter-ıchten Alkalimetallatome. Aber auch, wenn man den dauernd geladenen ustand annehmen wollte, so sind die angegebenen Geschwindigkeits-erte gegenüber der Erwartung (§ 1) viel zu groß, als daß ihre rklärung etwa durch mehrfache Ladungen im Bereich der Möglichkeit ge.

b) Messungen mit der Dampfstreifenmethode.

Die Methode beruht auf der okularen Verfolgung des on einer Salzperle aufsteigenden Dampfstreifens im elek-:ischen Querfeld. Die Untersuchung betrifft also diejenigen lektrizitätsträger, die den Weg des sichtbaren Dampfstreifens gehen, ıdem sie entweder während ihres Leuchtens oder kurz vor dem (inter-ıittierenden) Leuchten positiv geladen sind.

141. Die erste Untersuchung[1]) des elektrischen Verhaltens des leuch-ɔnden Dampfstreifens in der Flamme ist bereits im Kap. I (**13** u. **14**) etrachtet worden (vgl. insbesondere die Abbildungen der Fig. 1). ie ermittelt die Wanderungsgeschwindigkeit mit Hilfe der Beziehung

$$w_+ = v \cdot \frac{\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \alpha_0}{F},$$

'o α der beobachtete Neigungswinkel des Dampfstreifens gegen die 'ertikale, α_0 der zum gleichen Feld gehörige Neigungswinkel der reinen

[1]) P. Lenard, Ann. d. Phys. 9, 642. 1902.

Flamme, F die elektrische Feldstärke an der Stelle des Dampfstreifens und v die Flammengeschwindigkeit ist. Schon eine nur angenäherte Ermittlung dieser einzelnen Größen hat genügt, die wichtige Erkenntnis zu gewinnen, daß die der Beobachtung unterworfenen positiven Träger als intermittierend geladene Metallatome anzusehen sind. Da die Wanderung unabhängig ist von der Gegenwart glühender Elektroden oder anderer glühender fester Körper, indem sie in gleicher Weise beobachtbar wird, wenn das Salz ohne Zuhilfenahme eines festen Körpers in die Flamme eingeführt wird, so zeigte sich das Auftreten der Elektrizitätsträger hier zum erstenmal als ein reiner, von Elektrodenwirkung unabhängiger Volumeffekt im Dampf selbst.

Die im gleichen Felde auftretende Streifenschiefe zeigt sich abhängig von der Natur des benutzten Salzes. Die untersuchten Substanzen, nach zunehmender Schiefe geordnet, waren Borsäure, Lithiumkarbonat, Natriumsilikat, Strontiumchlorid, Bariumchlorid, Natriumchlorid, Calciumchlorid, Kupferchlorid, Thalliumchlorid, Kaliumchlorid, Rubidiumchlorid.

Die Alkalimetalle zeigen danach um so stärkere Wanderung im Felde, je höher ihr Atomgewicht ist. Allerdings erweist sich auch die Natur des Säurerestes von einigem Einfluß, wie der Vergleich von Natriumsilikat und Natriumchlorid zeigt. Das Hinzubringen von Salzsäure in die Nähe der Perlen führt allgemein zu verstärkter Neigung des Dampfstreifens.

Eine hiermit offenbar zusammenhängende Erscheinung ist die, daß die Wanderung der Träger einer Substanz vermehrt wird, wenn gleichzeitig andere wanderungsfähige Dämpfe zugegen sind. Beispielsweise wächst die Schiefe des roten Dampfstreifens von Lithiumkarbonat bei Zusatz von Natrium.

142. Die Methode ist später mehrfach zu systematischer Untersuchung der Wanderungsgeschwindigkeit benutzt worden, wobei die Bestimmung der maßgebenden Faktoren ständige Verfeinerungen erfahren hat. Diese betreffen namentlich die Messung der Flammengeschwindigkeit (vgl. II § 4). Aber auch der Messung der Feldstärke ist große Sorgfalt gewidmet worden, freilich ohne daß dabei, wie sich erst viel später erkennen ließ, volle Einwandfreiheit erzielt worden ist.

143. Als auffallendes Ergebnis dieser Beobachtung ist die beträchtliche Abhängigkeit der aus der Streifenschiefe abgeleiteten Wanderungsgeschwindigkeit von der in der Zeiteinheit verdampfenden Salzmenge, d. h. von der Dampfkonzentration im

Streifen[1]) hervorzuheben. Es zeigt sich allgemein, daß die relativ starke Neigung eines von einer frisch benutzten Salzperle aufsteigenden Dampfstreifens mit der Zeit abnimmt in dem Maße, wie die verdampfende Menge des Salzes und damit die Dampfdichte im Streifen abnimmt. Die Ablenkung nähert sich aber mit sinkender Konzentration einem Grenzwert, der sich bei weiterer Verringerung der Konzentration nicht mehr verändert. Es existiert für jede Substanz eine gewisse „Grenzzone“ geringen Metallgehaltes in der Flamme, innerhalb welcher die Wanderungsgeschwindigkeit eine konstante ist. Für Strontium beispielsweise tritt der Grenzwert bei einer Metallkonzentration von $1{,}6 \cdot 10^{12}$ Atomen in der Raumeinheit der Flamme ein.

Welcher Art das die Konzentration steigernde Metall ist, scheint wenig Bedeutung zu haben. Die Versuche zeigen z. B., daß die Wanderung des Dampfstreifens einer $SrCO_3$-Perle in etwa gleicher Weise gesteigert wird, ob lediglich die Strontiumdampfmenge vermehrt oder statt dessen der Flamme eine entsprechende Menge Natriumdampf zugeführt wird (vgl. auch **141**).

Die oben hervorgehobene Steigerung der Streifenschiefe durch Salzsäure kann nach diesen Feststellungen auf die Steigerung der Verdampfungsgeschwindigkeit zurückgeführt werden. Die nähere Verfolgung der Erscheinung zeigt aber, daß die Wanderung der positiven Träger durch die Salzsäure weniger vermehrt wird als aus der Begünstigung der Verdampfung zu erwarten wäre. Von dieser Begünstigung abgesehen, folgt also eine Verringerung der Wanderungsgeschwindigkeit durch die Salzsäure. Durch Zusatz von reichlichem Chloroformdampf kann tatsächlich die Wanderung vollständig vernichtet werden.

144. Ein Vergleich der Wanderungsgeschwindigkeiten verschiedener Metalle und ein Schluß auf die Natur des Trägers wird durch diesen zunächst unverständlichen Gang mit der Konzentration sehr erschwert. Am einfachsten liegen offenbar die Verhältnisse für die Grenzzone, so daß man versuchen kann, die in diesem Gebiet meßbaren konstanten Geschwindigkeitswerte als charakteristisch für den jeweiligen Träger anzusehen. Die Benutzung der gebräuchlichen Salze ist für Messungen in diesem Bereich allerdings ihrer großen Verdampfungsgeschwindigkeit wegen meist ausgeschlossen. Während z. B. Strontium- und Bariumkarbonat in der Flamme leicht in Oxyd übergehen und dann nur schwach verdampfen, muß zur Untersuchung des Natriums und auch des Thalliums eine geeignete Glasschmelze als Perle benutzt werden. Die Messungen des Lithiums zeigen bei Verwendung von

[1]) G. Ebert, Diss. Heidelberg 1911.

Perlen aus Lithiumsulfat und -karbonat keinen merklichen Gang mit der Konzentration. Bei den übrigen Alkalien treten aber große Schwierigkeiten[1]) auf, da hier zur Ermöglichung guter Sichtbarkeit des Streifens relativ große Dampfkonzentrationen erforderlich sind, wobei die elektrische Feldstärke am Ort des Dampfstreifens infolge der großen Trägerdichte so stark verringert wird, daß ihre Messung nur schwer möglich ist. Dies trifft vor allem auf Kalium zu, wo schon die gerade eben sichtbaren Dampfstreifen eine Herabsetzung des Feldes auf unmeßbar kleine Beträge herbeiführen, so daß hier ein Wert der Wanderungsgeschwindigkeit überhaupt nicht angebbar ist.

Bei Rubidium und Caesium war ein Feld gerade beim Verschwinden des Dampfstreifens noch eben meßbar. Man muß hier die gemessenen Wanderungsgeschwindigkeiten derjenigen Konzentration zuordnen, welche der Grenze der Sichtbarkeit (vgl. II Tab. 1) entspricht.

145. Das Vorstehende zeigt, daß der sicheren Ermittlung der Wanderungsgeschwindigkeiten im Dampfstreifen erhebliche Schwierigkeiten entgegenstehen. Die größte derselben liegt auf dem Gebiet der notwendigen Feldmessung. Da bei der Methode der Dampfstreifen bisher durchweg kalte Elektroden benutzt werden, so sind die Felder im Flammeninneren meist sehr klein und nur auf geringer Strecke nahezu konstant (vgl. Kap. III **99**, **102**). Ihre Messung ist zwar stets mit Doppelsonde am Ort des Flammenstreifens ausgeführt worden. Es sind aber weder die „Eigenspannungen" berücksichtigt worden, noch ist die für die theoretische Auswertung der Meßergebnisse unerläßliche Voraussetzung beachtet worden, daß die Messung der Dampfstreifenschiefe und des ablenkenden Feldes an der Stelle des Feldminimums erfolgen muß (vgl. VI § **2**), und schließlich, daß es innerhalb des Sondenbereiches konstant sein muß. Die letztere Forderung ist nur bei sehr schmalem und schwachem Dampfstreifen zu erfüllen, und es dürfen daher die Messungen in der „Grenzzone" als am wenigsten gestört angesehen werden. Die Werte müssen aber wohl als untere Grenzwerte aufgefaßt werden, da die wirksamen Feldstärken vermutlich stets kleiner waren als die gemessenen. In welchem Maße die Steigerung der Streifenschiefe mit der Konzentration auf Feldeinflüsse zurückgehen mag, ist kaum zu entscheiden. Daß letztere jedenfalls nicht unerheblich sein werden, steht außer Zweifel. Dort wo die Felder auf nahezu unmeßbar werdende Beträge herabgehen und wo also auch die Fehler der Sondenmessung relativ stark ins Gewicht fallen, können die gefundenen Werte allenfalls als Angaben der Größenordnung betrachtet werden.

---

[1]) E. Wilckens, Diss. Heidelberg 1914.

Mit diesen Vorbehalten wollen die in der Tabelle 24 zusammengestellten ausgewählten Meßergebnisse aufgenommen werden.

Tabelle 24.
Positive Wanderungsgeschwindigkeit $\overline{w}_+$ im Dampfstreifen.

Metall	Konzentration n	Färbung der Flamme	$\overline{w}_+$	Beobachter
	$\frac{1}{cm^3}$		$\frac{cm/sek}{Volt/cm}$	
Li	ca $\cdot 10^{12}$	Helle Rotfärbung	0,08	P. Lenard 1902
	$3 \cdot 10^{11}$	Grenze guter Sichtbarkeit	0,07	G. Ebert 1911, E. Wilkens 1914
Na	$5 \cdot 10^{11}$	Helle Gelbfärbung	0,09	G. Ebert, E. Wilckens
	$4 \cdot 10^{10}$	Grenze guter Sichtbarkeit		
	$2 \cdot 10^{9}$	Äußerste Grenze d. Sichtb.		
Rb	$2 \cdot 10^{13}$	Grenze guter Sichtbarkeit	ca. 0,8	E. Wilckens
Cs	$4 \cdot 10^{12}$	Grenze guter Sichtbarkeit	0,44	E. Wilckens
Tl	10^{12}	Grenze guter Sichtbarkeit	0,098	G. Ebert
Sr	10^{13}	Gut sichtbare Rotfärbung	0,04	G. Ebert, C. Andrade 1911
	$2 \cdot 10^{12}$	Eben sichtbare Rotfärbung		

Alle Werte sind, verglichen mit den im vorausgehenden Abschnitt angegebenen, so klein, daß es von vornherein ausgeschlossen erscheinen muß, annehmen zu wollen, daß die Messung in beiden Fällen sich auf die gleichen Elektrizitätsträger beziehe. Es liegt in der Tat ein wesentlicher Unterschied beider Meßweisen darin, daß die Gegenstrommethode auf solche positiven Elektrizitätsträger angewandt wird, die unsichtbar durch die Flamme wandern, während die Dampfstreifenmethode sich auf die Betrachtung der mit dem Dampfstreifen sichtbar wandernden Träger beschränkt. Die Verschiedenheit der Ergebnisse läßt vermuten, daß es sich in beiden Fällen um zwei verschiedene Arten von positiven Elektrizitätsträgern, einer sehr langsamen und einer schneller beweglichen, handeln müsse. Dies wird durch weitere Beobachtung, wie das folgende zeigt, in der Tat bestätigt.

146. Wanderungsgeschwindigkeit und Druck. — Es ist hier noch auf einen Versuch[1]) hinzuweisen, die elektrische Ablenkung des Dampfstreifens in Flammen zu verfolgen, die unter verschiedenem Druck brennen. Dieser Versuch schließt sich an an früher besprochene Beobachtungen der Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom

[1]) E. N. da C. Andrade, Diss. Heidelberg 1911.

Druck. Der Druck wird zwischen 0,4 und 4 Atmosphären variiert. Eine zuvor ausgeglühte Strontiumchloridperle wird derart in die Flamme eingeführt, daß sie einen gerade gut sichtbaren Streifen liefert. Während die Feldstärke am Streifenort mit wachsendem Druck zu- und die Flammengeschwindigkeit abnimmt, zeigt sich in allen Fällen eine nahe unveränderliche Streifenablenkung. Daraus berechnet sich eine nahe umgekehrt proportional mit dem Druck abnehmende Wanderungsgeschwindigkeit. Da diese bei Konstantbleiben aller übrigen Größen der dem Druck proportionalen Gasdichte des Mediums umgekehrt proportional ist (**133**), so würde das Ergebnis eine volle Unabhängigkeit der Trägereigenschaften vom Druck anzeigen.

Es ist demgegenüber zu beachten, daß die der Dampfstreifenmethode anhaftenden Schwierigkeiten der genauen Feldbestimmung sich bei diesen Beobachtungen nur noch steigern, so daß die Sicherheit des Ergebnisses nicht verbürgt ist. Tatsächlich ist nach neueren Untersuchungen anderer Art (vgl. VI **200** u. **210**) eine Abhängigkeit der Umladungszahl der Träger vom Druck zu erwarten, woraus eine Proportionalität der Wanderungsgeschwindigkeit mit der Quadratwurzel aus dem reziproken Druck folgen würde.

c) Elektrische Messungen mit der Querstrommethode.

Das elektrische Feld ist ebenso wie bei der vorhergehenden Methode quer zur Flammenströmung gerichtet. Der Nachweis der Träger erfolgt aber durch Ladungsmessung, und er bezieht sich auf diejenigen positiven Träger, welche aus dem Dampfraum heraus unsichtbar durch die Flamme sich bewegen.

147. Die erste Anwendung dieser Meßweise erfolgte frühzeitig[1]) unter Zuhilfenahme der bereits erwähnten Anordnung zweier sich berührender Flammen (vgl. Kap. III **86**), deren eine, die Anode enthaltende, das zu untersuchende Salz durch Zerstäubung zugeführt erhält, während die andere, reine Flamme, die Kathode aufnimmt. Werden durch Anlegen einer Potentialdifferenz an die Elektroden positive Träger in die reine Flamme überführt, so beschreiben diese unter der gleichzeitigen Einwirkung von Flammenströmung und quer gerichtetem Feld nach oben geneigte Bahnen und können dabei je nach der Höhe der Spannung von der Kathode abgefangen oder von der Flammenströmung nach oben entführt werden. Durch Aufsuchen der Grenzspannung, für welche gerade ein Abfangen von Trägern durch die

[1]) G. Moreau, C. R. **134**, 1575. 1902; **135**, 898, 1326. 1902; Ann. de chim. et phys. (7) **30**, 5. 1903; Journ. de phys. (4) **2**, 558. 1903.

Kathode beginnt, was aus der Stromsteigerung kenntlich wird, kann mit Berücksichtigung der geometrischen Verhältnisse, der Flammengeschwindigkeit (II § 4) und des maßgebenden Feldes die Wanderungsgeschwindigkeit bestimmt werden.

Die Verhältnisse sind aber so wenig einfach, und zwar auch dann noch, wenn beide Flammen durch ein zwischengestelltes Drahtnetz elektrisch voneinander getrennt werden[1]), daß es kaum möglich erscheint, die Vorgänge der Wanderung und der Diffusion, wie es versucht worden ist, durch rechnerische Überlegungen zu beherrschen und also die Wanderungsgeschwindigkeit zuverlässig festzustellen.

Die in der neueren Untersuchung mit CaO-Kathode erhaltenen Werte der Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Träger der Alkalien und der Erdalkalien liegen alle zwischen 9 und 13 $\frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$, zeigen also keine deutliche Verschiedenheit. Als zugehörige Flammentemperatur wird 1450° C angegeben, während bei höheren Temperaturen größere Geschwindigkeiten angezeigt sind (vgl. **137**).

148. Einfachere Verhältnisse liegen bei der folgenden Versuchsweise[2]) vor: Die Flamme steht zwischen zwei kalten Elektroden, von denen die eine mit dem positiven Pol einer andererseits geerdeten Influenzmaschine in Verbindung steht, während die andere, als Kathode wirkende, zur Erde geleitet ist. Die zu untersuchenden Träger werden durch einen schmalen Salzdampfstreifen erzeugt, den eine in der Nähe der Anode in die Flamme eingeführte Salzperle liefert. Dieser Streifen wird gegen die Kathode hin durch einen Schirm aus dünnem Platinblech mit kleiner Öffnung derart abgeblendet, daß nur ein kleines Flächenstück desselben frei bleibt, das allein als Trägerquelle für die Messung benutzt wird. Wird der Schirm isoliert in die Flamme gebracht, so läd er sich beim Glühen auf die Spannung des betreffenden Flammenortes auf und verursacht also keine erheblichen Feldstörungen.

Die aus der Öffnung des Schirmes in den reinen Flammenteil gelangenden positiven Träger unterliegen einerseits der aufwärtsgerichteten Flammenströmung, andererseits der horizontal gerichteten Feldkraft. Durch Änderung der Elektrodenspannung kann es erreicht werden, daß sie die Kathode in bestimmter Höhe treffen, deren Kenntnis zusammen mit derjenigen der Flammengeschwindigkeit und der wirksamen Feldstärke die Wanderungsgeschwindigkeit liefert. Um diese Höhenlage festzustellen, wird nahe über der Kathodenfläche K, aber

---

[1]) G. Moreau, Ann. de chim. et phys. (8) 27, 543. 1912.

[2]) E. N. da C. Andrade, Diss. Heidelberg 1911.

von ihr isoliert, ein schmaler Platinblechstreifen P (Fig. 46) angebracht, der in einem Vertikalschlitz S über einer Skala vertikal, meßbar verschoben werden kann, während er mit einem Galvanometer G in Verbindung steht. Die über P abfließende Stromstärke zeigt dann in derjenigen Höhenlage des Streifens ein Maximum, welche der Auftreffstelle der Mehrzahl der positiven Träger zukommt. Da die Träger in der Nähe der Kathode durch eine kältere Gasschicht hindurchgehen müssen, in welcher ihre Bewegung eine Veränderung erfährt, so muß deren Einfluß durch besondere Korrekturbeobachtungen untersucht und berücksichtigt werden. Erforderlich ist schließlich eine sorgfältige Feldmessung. Da eine Berücksichtigung namentlich der Eigenspannung der benutzten Sonden nicht erfolgt ist, so können die Ergebnisse nur als erste Annäherungen betrachtet werden.

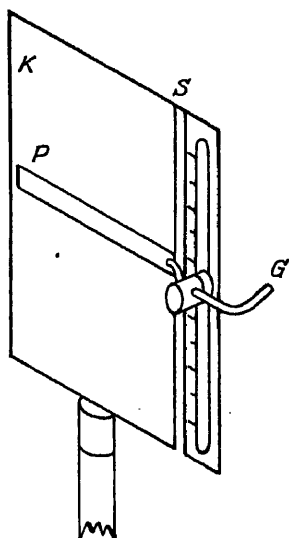



Fig. 46. Streifensonde zur Trägermessung.

Für Strontium fand sich der Wert $\overline{w}_+ = 2{,}5 \frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$, während aus der Schiefe des Dampfstreifens unter sonst gleichen Bedingungen $\overline{w}_+ = 0{,}04 \frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$ abzuleiten war. Die Existenz zweier verschieden schnell wandernder positiver Trägerarten, von denen die langsameren als „Träger erster Art“, die schnelleren als „Träger zweiter Art“ bezeichnet werden, erscheint danach sichergestellt.

Daß auch die Träger zweiter Art als Atome des Metalls anzusehen sind, geht daraus hervor, daß der als Auffänger benutzte, vor dem Versuch ausgeglühte Platinstreifen nach einiger Versuchsdauer die dem benutzten Metall entsprechende Flammenreaktion zeigt, die nur dann auftritt, wenn die positiven Träger, nach dem abgeleiteten Strom zu urteilen, tatsächlich den Streifen treffen. Diese schnelleren Träger kommen unter der Wirkung des Feldes aus dem Rand des von der Salzperle ausgehenden Dampfstreifens, und sie bleiben nur einige Zeit existenzfähig, wenn sie durch die reine Flamme oder die sie umgebende heiße Luftschicht hindurchtreten, wie daraus hervorgeht, daß eine Vergrößerung ihres Weges zu starker Verringerung der nachweisbaren Anzahl führt. Im Metalldampf selbst geht ihre Zahl besonders rasch zurück. Sie gehen farblos durch die Flamme, wobei es unentschieden

bleibt, ob dies die Folge einer geringen Anzahl ist oder ob sie überhaupt nicht emittieren.

Die hier beobachtete Wanderungsgeschwindigkeit der Träger zweiter Art stimmt nahe überein mit denjenigen Meßergebnissen der Gegenstrommethode, die nach gegenwärtiger Kenntnis als die zuverlässigsten zu bezeichnen sind. Als Größenordnung für die Geschwindigkeit der schnellsten positiven Träger darf danach $1 \frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$ festgehalten werden. Die Geschwindigkeiten sind also immer so gering, daß die für die Anwendung der Meßmethoden geltenden Voraussetzungen (**135**) als erfüllt anzusehen sind.

149. Zusammenfassung. Die Gesamtheit der im Vorhergehenden verzeichneten Kenntnis legt die folgende Auffassung nahe:

Die an den Stellen größter Salzdampfkonzentration gebildeten positiven Elektrizitätsträger sind in besonders hohem Maße der Rekombination mit gleichzeitig gebildeten negativen Trägern (Elektronen) ausgesetzt. Die Wahrscheinlichkeit, daß dieselben im geladenen Zustand einen längeren Weg in der Flamme zurücklegen und damit die Wahrscheinlichkeit, daß sie die dem dauernd geladenen Zustand entsprechende Wanderungsgeschwindigkeit besitzen, ist sehr gering. Sie sind die Träger erster Art. Die gemessene Geschwindigkeit derselben ist als ein Mittelwert anzusehen, wie dies durch die Bezeichnung $\overline{w}_+$ angedeutet sein soll. Diejenigen positiven Träger dagegen, welche unter günstigen Bedingungen entweder aus dem Dampfstreifen heraustreten oder an Orten geringer Konzentration gebildet werden, kommen weniger häufig in die Lage, sich durch Elektronenaufnahme zu neutralisieren; ihr wanderungsfähiger Zustand hat längere Dauer, ihre durchschnittliche Wanderungsgeschwindigkeit ist größer. Sie sind die Träger zweiter Art.

Man sollte nach dieser Auffassung allerdings nicht etwa zwei diskrete Geschwindigkeitsgruppen erwarten, sondern Träger variabler Geschwindigkeit von den langsamsten, die im intensiven Dampfstreifen auftreten bis zu denjenigen Höchstwerten, die dem dauernd geladenen Metallatom zukämen und die mit Vorteil bei der Gegenstrommethode gemessen werden. Die bisherige Kenntnis ist mit diesem Schluß durchaus verträglich. Denn einerseits liefern die Dampfstreifen- und die Gegenstrommethode, wie eben erwähnt, gerade die Extremwerte der vorkommenden Geschwindigkeiten, und andererseits ist die Genauigkeit der bisherigen Angaben nicht so groß, als daß nicht ein engerer Anschluß der beiden Extremwerte aneinander möglich erschiene.

Eine einzige Erscheinung nur scheint mit diesen Erwägungen unvereinbar zu sein. Es ist dies die beobachtete Zunahme der Trägergeschwindigkeit im Dampfstreifen mit wachsender Dampfdichte; denn es wäre nach unserer Auffassung eine Abnahme zu erwarten. Da es kaum möglich sein dürfte, diesen Widerspruch etwa durch fehlerhafte Feldmessungen vollständig zu erklären, so müssen hier wohl noch andersartige Vorgänge als mitwirkend angesehen werden. Man kann an eine Beeinflussung der Metallatome durch die Elektronen denken, welche bei hohem Metallgehalt und in starken Feldern in großer Zahl und mit großer Geschwindigkeit auf die Metallatome auftreffen. Die Beeinflussung könnte in einer Vorbereitung der neutralen Metallatome zu erleichterter Elektronenabgabe, also in einer Verringerung der Ablösungsarbeit bestehen, so daß also schon eine geringere Energie eines Flammengasmoleküles zur Elektronenbefreiung aus dem Metallatom genügte[1].

§ 4. Negative Elektrizitätsträger. Elektronen.

150. Die zur direkten Messung der spezifischen Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Elektrizitätsträger in der Flamme angewandten Methoden sind in der Mehrzahl der Untersuchungen mit den für die positiven Träger benutzten identisch. Während die Voraussetzungen dieser Methoden (vgl. **135**) auf den Fall der positiven Träger genügend zutreffen (vgl. **148**), ist dies aber bei den negativen Trägern wegen ihrer erheblich größeren Geschwindigkeit unter den üblichen Versuchsverhältnissen nicht der Fall. Es liegt hier im allgemeinen weder der Fall vor, daß die negativen Träger auf ihrem ganzen Wege in der Flamme freie Elektronen sind, noch daß sie auf diesem Wege so häufige Zustandswechsel der gleichen Art erleiden, daß mit einem gut definierten mittleren Zustand gerechnet werden könnte (Näheres siehe **154**).

Zu dieser Schwierigkeit tritt diejenige der exakten Feldmessung hinzu, die, wie das Vorstehende gezeigt hat, schon bei der Untersuchung der positiven Träger eine große Rolle spielt, im gegenwärtigen Falle der negativen Träger aber von noch weit größerem Einfluß ist. Denn die zur elektrischen Beeinflussung dieser Träger für die Zwecke der Messung erforderlichen Elektrodenspannungen sind so klein, daß die im Flammeninneren auftretenden Feldstärken meist von so geringer Größe sind, daß ihre genaue Bestimmung peinlichste Einhaltung aller früher (III § 3b) erwähnten Vorsichtsmaßregeln verlangt, was in allen

[1]) P. LENARD, Ann. d. Phys. 85, 743. 1928.

sherigen Untersuchungen nicht ausreichend beachtet worden ist.
s kommt schließlich hinzu, daß gegenüber den Einflüssen dieser
hwachen Felder auf die Trägerbewegung die Einflüsse der an sich
trächtlichen Diffusion überwiegen und das erwartete Bild voll-
ändig verschleiern können[1]).

Zurzeit muß daher die Wanderungsgeschwindigkeit der negativen
äger (Elektronen) in der Flamme als noch viel weniger sichergestellt
zeichnet werden als diejenige der positiven Träger. Ja man muß
gen, daß eine zuverlässige direkte Messung der Wanderungsgeschwindig-
it der Elektronen bis jetzt überhaupt noch nicht ausgeführt worden
. Man kann die bisherigen experimentellen Beiträge zu der Frage
r als erste Versuche einer Lösung betrachten. Die erhaltenen
erte sollen, um von vornherein einen Unterschied gegen die wirkliche
anderungsgeschwindigkeit w_- zu betonen, mit „w_-" bezeichnet
erden. Die wirkliche Erledigung des Problems wird man nur von
lchen Meßverfahren erwarten können, die prinzipiell von den ge-
nnten Schwierigkeiten unabhängig sind.

a) Versuche der direkten Geschwindigkeitsmessung.

151. Die ersten Messungen an negativen Trägern[2]) sind
eichzeitig mit der früher (**136**) besprochenen Messung der positiven
räger und mit der gleichen Versuchsanordnung (Fig. 43) ausgeführt
orden. Die obere Elektrode ist jetzt die Kathode, in deren Nähe die
alzperle in die Flamme gebracht wird.

Es zeigt sich, daß die Elektrodenspannung, die erforderlich ist,
egative Träger gegen den Gasstrom an das untere Netz zu treiben,
eträchtlich kleiner ist als die für die positiven Träger erforderliche.
olange dieselbe kleiner war als 1 Volt, wurde ein geringer, der angelegten
pannung entgegengerichteter Strom zwischen den beiden Netzen
eobachtet, was auf ein erhebliches „Eigenfeld" hinweist. Bei etwa
Volt machte sich ein im geforderten Sinne zunehmender Strom be-
erkbar, was dem jetzt einsetzenden Herabwandern der negativen
räger zugeschrieben wurde. Da der Elektrodenabstand 5 cm betrug,
wurde daraus unter Voraussetzung eines homogenen Feldes zwischen
en Elektroden „w_-" $\sim 1000 \frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$ berechenbar, und zwar fand
ch dieser Wert in Annäherung für alle untersuchten Salze.

[1]) Hierauf ist bereits vor langer Zeit aufmerksam gemacht worden;
E. Wilckens, Diss. Heidelberg 1914; P. Lenard, Heidelb. Ak. A. 17, 3ff.
914. Vgl. auch 154 und Abschn. b) im Folgenden.

[2]) H. A. Wilson, Phil. Trans. A. 192, 516. 1899.

Zu diesem Wert ist folgendes zu bemerken: Die Annahme eines homogenen Feldes ist bei so kleinen Elektrodenspannungen in Annäherung zulässig; genau genommen wird ein etwas kleineres Flammenfeld als das so berechnete zutreffender sein. Viel erheblicher ist aber jedenfalls der durch Nichtberücksichtigung des „Eigenfeldes" entstehende Fehler. Da dasselbe dem treibenden Meßfeld entgegengerichtet ist, dieses also verringert, so ist die mit 1 Volt eingesetzte Elektrodenspannung sicher merklich zu hoch und der berechnete Wert von „w_-" entsprechend zu klein.

152. Es ist in der eben genannten Arbeit auch der Versuch gemacht worden, die Wanderungsgeschwindigkeit mit vertikal in die Flamme eingeführten Elektroden in der Weise zu bestimmen, daß eine Salzperle in die Nähe der Kathode gebracht und diejenige Spannungsdifferenz zwischen beiden Elektroden aufgesucht wird, welche die negativen Träger gegen die Wirkung der Flammenströmung zur Anode führt.

Diese Methode des Querstroms ist später unter Verwendung der bereits erwähnten und auch zur Messung der positiven Trägergeschwindigkeiten benutzten Anordnung der zwei sich berührenden Flammen (**147**) wieder aufgenommen worden[1]). Die in der die Kathode enthaltenden Salzflamme gebildeten negativen Träger werden in die reine Anodenflamme überführt, und es wird, wie oben, aus dem Zusammenhang zwischen Elektrodenspannung und Stromstärke diejenige Elektrodenspannung extrapoliert, für welche gerade die durch das erstmalige Auftreten negativer Träger auf der Anode bewirkte Stromsteigerung einsetzt. Die Feldstärke wird innerhalb der Meßflamme als homogen vorausgesetzt und in allen Fällen einfach dem Verhältnis von Elektrodenspannung und Elektrodenabstand gleichgesetzt. Die angegebene Flammengeschwindigkeit (etwa 70 cm/sek) muß als unwahrscheinlich klein bezeichnet werden.

Die auf solche Weise gefundenen Wanderungsgeschwindigkeiten haben wieder die in der vorausgegangenen Untersuchung (**151**) angegebene Größenordnung von „w_-" $\sim 1000 \dfrac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$. Diese Größe findet sich zwar unabhängig vom Säureradikal des Salzes, dagegen abhängig von der Art des Metalls. Für gleiche Konzentration der Alkalimetalle sei die Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Träger umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht des Metalls. Außerdem wird ein Gang

---

1) G. Moreau, Ann. de chim. et phys. (7) **30**, 5. 1903; (8) **18**, 433. 1909.

er Wanderungsgeschwindigkeit nach wachsenden Werten ıit abnehmender Konzentration des Salzdampfes ange-ɔben (vgl. auch **154**).

153. Das gleiche Meßverfahren ist von anderer Seite[1]) unter besonderer, enn auch nicht ganz streng durchgeführter Berücksichtigung der eldverteilung in der Flamme angewandt worden. (Die Messung ɜr Flammengeschwindigkeit siehe unter **65**). Als Ergebnis findet ch hier „w_-“ $= 12900 \frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$. Die Zusammenstellung dieses Vertes mit den oben angegebenen zeigt, welche Unbestimmtheiten ɜr Meßweise hier noch vorliegen. Auf deren Ursachen, die oben (**150**) ɜreits kurz vorweggenommen sind, t zum erstenmal von der folgenden ntersuchung hingewiesen worden.

Fig. 47. Doppelflamme zur Elektronenmessung.

154. Es ist auf diese tiefergehende ritische Untersuchung[2]) der Vanderungsgeschwindigkeit näher nzugehen. Die Untersuchung geht ɔn der Versuchsanordnung der oppelflamme aus, die zunächst ırch Anbringen von Schutzringen ı den sehr klein gewählten Meß-ɜktroden zur Erzielung reinerer ɜldverhältnisse verbessert wird 'ig. 47). Die Brenner bestehen aus las mit Aufsätzen aus Hartglas. Die der einen Flamme durch ein ein-stäubtes Alkalisalz erzeugten negativen Träger werden durch Anlegen ıes sehr schwachen, konstant gehaltenen Feldes zwischen ihren Elek-ɔden K_1 K_2 durch das mit feinem Platinnetz bedeckte Fenster der vischenwand K_2 in die metallfreie Meßflamme getrieben und dort ıem schwachen, zwischen der als Kathode benutzten Wand K_2 und r Anode A hergestellten Querfeld ausgesetzt, dessen Größe solange steigert wird, bis der über den isolierten Mittelteil der Anode zum .dererseits geerdeten Galvanometer fließende Strom gerade eine utliche Steigerung gegenüber dem mit reiner Erzeugungsflamme obachtbaren Strom erfährt.

Ein Beispiel zeigt Fig. 48. Die Kurve a gibt den Gang der Strom-ırke mit der Elektrodenspannung der Meßflamme für den Fall, daß

[1]) E. Gold, Proc. Roy. Soc. London A. 79, 43. 1907.
[2]) E. Wilckens, Diss. Heidelberg 1914.

die Erzeugerflamme salzfrei ist, die Kurve b für den Fall, daß in die Erzeugerflamme $\frac{1}{16}$ Normal-Lithiumchlorid eingestäubt wird. Die Ordinatendifferenzen beider Kurven gibt Kurve c. Ihr Schnittpunkt mit der Abszissenaxe gibt diejenige Elektrodenspannung ($E_0 = 0{,}8$ Volt) an, welche gerade ausreicht, die ersten negativen Träger zur Auffangeelektrode zu treiben.

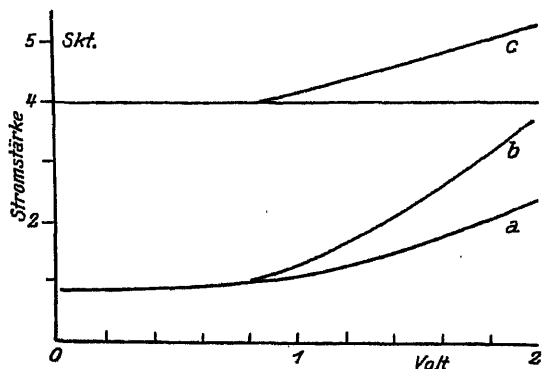



Fig. 48. Elektrodenspannung und Stromstärke.

Ist F_x die am beliebigen Ort x in der Meßflamme bei dieser Grenzspannung E_0 vorhandene Feldstärke, l der Elektrodenabstand, h die Höhe der Auffangeelektrode und v die über den Querschnitt der Meßflamme konstant angenommene Flammengeschwindigkeit, so ist nach der üblichen Auffassung die Wanderungsgeschwindigkeit

$$(154a) \qquad „w_-" = \frac{v}{h}\int_0^l \frac{dx}{F_x},$$

wo das Integral aus der mit Sonden gemessenen Feldverteilung graphisch ermittelt werden kann. Im angegebenen Beispielsfall fände sich hiernach „w_-" $= 12000 \,\frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$.

Wird die Salzkonzentration in der Erzeugerflamme verändert, so zeigt sich auch jetzt eine Abnahme der so ermittelten Wanderungsgeschwindigkeit mit wachsender Konzentration (vgl. **152**). Sie geht beispielsweise bei LiCl von 12000 auf 8800 zurück, wenn die eingestäubte Salzlösung von $\frac{n}{16}$ auf 4 n gesteigert wird. Außerdem wird gezeigt, daß die früher gefundene Abhängigkeit von der Art des Metalles ebenfalls auf Konzentrationsverschiedenheiten zurückführbar ist. Die Abhängigkeit fällt weg, wenn die „w_-"-Werte nicht auf gleiche Salzkonzentration sondern auf gleiche Träger- bzw. Elektronenkonzentrationen bezogen werden.

155. Der Überblick über die Ergebnisse der bisher betrachteten Messungen läßt die eigenartige Sachlage erkennen, daß von den zwei Wertangaben aus vier Untersuchungen jeweils zwei nahe übereinstimmen, daß

aber die beiden Paare um etwa das zehnfache voneinander abweichen. Es ist dies ein deutlicher Hinweis auf die großen, oben (**150**) bereits hervorgehobenen praktischen Schwierigkeiten, die der genügend sicheren quantitativen Erfassung der maßgebenden Faktoren entgegenstehen. Handelt es sich, wie aus dem oben angeführten Beispiel ersichtlich ist, nur um Elektrodenspannungen E_0 in der Nähe von 1 Volt, so ist nicht nur deren Extrapolation aus ursprünglich geringen, langsam ansteigenden und durch die Inkonstanz der Flamme beeinflußten Stromdifferenzen schwer mit einiger Genauigkeit durchführbar, sondern es werden auch an die Messung der minimalen Flammenfelder Anforderungen gestellt, denen praktisch bei den nie streng konstanten Flammenverhältnissen kaum genügt werden kann.

Durch die an letzter Stelle besprochene Untersuchung[1]) ist aber auch zum erstenmal auf eine prinzipielle Schwierigkeit hingewiesen worden, die sich bei dem Versuch, die erwähnten Ergebnisse unter abgeänderten geometrischen Verhältnissen der Meßanordnung nachzuprüfen, ergeben hat. Sie wird verständlich, wenn man näher auf das Verhalten der negativen Träger in der Meßflamme eingeht.

b) Prüfung der Grundlagen der direkten Geschwindigkeitsmessung.

156a). Es sei angenommen, daß aus dem Kathodenfenster K in Fig. 49[1]) ein scharf begrenztes Bündel Elektronen in die Meßflamme eintrete und dort der nach oben gerichteten Flammenströmung v und einem dazu senkrecht von K nach A gerichteten elektrischen Felde ausgesetzt sei. Die Fläche A sei auffangende, mit dem Galvanometer verbundene Elektrode. In sehr schwachem Feld möge die Bahn der Elektronen etwa durch KB_1 gegeben sein. Wird das Feld verstärkt, so wird die Neigung des Elektronenbündels gegen die Flammenaxe zunehmen. Sobald es in die Lage KB_2 gekommen ist, wird mit weiter wachsendem Feld ein zunächst zunehmender Teil der Elektronen von A aufgenommen; die abfließende Stromstärke erfährt eine plötzliche Steigerung, und man kann aus der zugehörigen Grenzspannung, der Feldverteilung zwischen den Elektroden, der Größe und dem Abstand der Elektroden und der

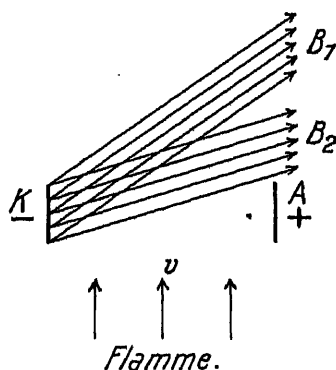



Fig. 49. Bahnen dauernd freier, nicht neutralisierter Elektronen im elektrischen Querfeld (schematisch).

[1]) E. Wilckens, a. a. O.

Flammengeschwindigkeit die Wanderungsgeschwindigkeit in leicht ersichtlicher Weise herleiten. Die oben erwähnte Formel für „w_-“ entspricht dieser Überlegung. Sie muß demnach, von praktischen Schwierigkeiten jetzt abgesehen, die gesuchte Wanderungsgeschwindigkeit liefern, falls die gezeichneten Wege der Elektronen den wirklichen Vorgang darstellen.

b) Es sei nun die Auffangefläche A ohne Änderung der gesamten Feldverteilung, also unter Beibehaltung der erwähnten Schutzringanordnung, die in Fig. 49 nicht gezeichnet ist, in ihrer Ebene nach oben verschoben und die durch sie abfließende Stromstärke wieder als Funktion der Elektrodenspannung bzw. der Feldstärke bestimmt. Nach der Zeichnung wäre dann zu erwarten, daß die mit dem Abfangen von Elektronen an A beginnende Zunahme des Stromes schon bei kleineren Elektrodenspannungen beginnt, daß der Strom mit wachsender Spannung ein Maximum erreicht und wieder abfällt, wenn die Felder so stark sind, daß das Elektronenbündel teilweise unter der Auffangefläche hindurchgetrieben wird.

c) In beiden betrachteten Fällen wäre allerdings noch mit erheblicher Diffusion der Elektronen zu rechnen, wodurch die Grenze des Elektronenbündels verwaschen wird. Dies könnte im wesentlichen nur die Übergänge der Stromstärken weniger scharf erscheinen lassen.

d) Die hier vertretenen, durch die Fig. 49 veranschaulichten Vorstellungen über die Bewegung der negativen Träger in der Flamme müssen offenbar immer dann der Wirklichkeit entsprechen, wenn der Trägerzustand während der ganzen Bewegung in der Flamme ein unveränderter ist. Sie treffen also sowohl auf dauernd freie Elektronen, wie sie oben angenommen worden sind, als auf dauernd an ursprünglich neutrale Moleküle angelagerte, gebundene Elektronen, die gewöhnlichen negativen Elektrizitätsträger, zu. Nur sind im letzteren Falle die zur Erzielung gleicher Bahnneigung erforderlichen Elektrodenspannungen von höherer Größenordnung. Die Vorstellungen sind schließlich auch dann noch treffend, wenn innerhalb der Zeitdauer, in der sich der Träger im Meßraum bewegt, ein häufiger Wechsel zwischen dem Zustand des freien und dem des gebundenen Elektrons erfolgen würde. Die gemessene Wanderungsgeschwindigkeit wäre dann ein gewisser Mittelwert zwischen den dem freien und dem gebundenen Elektron zukommenden Werten.

157. Vergleich mit der Erfahrung[1]). — Die vorgenommene Prüfung der obigen Folgerungen führte zu gänzlich abweichenden Ergebnissen. Bei höher gestellter Auffangefläche war mit zunehmender

---

[1]) E. Wilckens, Diss. Heidelberg 1914.

Feldstärke immer nur ein Ansteigen und keine darauffolgende Abnahme der Stromstärke wahrzunehmen, und dieses Ansteigen war weniger bestimmt durch die Größe der Feldes als durch die Lage der Auffangefläche. Auffallenderweise fanden sich nahe die gleichen Ergebnisse, ob der Auffänger höher oder tiefer gestellt wurde als das Kathodenfenster. Ein Einfluß der Flammenströmung war also überhaupt nicht leutlich erkennbar.

Ein ganz entsprechendes Ergebnis konnte dadurch erhalten werden, laß statt des Kathodenfensters als Elektronenquelle ein Calciumoxydfleck auf einem Platinstreifen benutzt ınd dieser unmittelbar ıuf der Fläche der Kathode auf und ab bewegt vurde, während die Auffangefläche in fester Lage blieb. Der Maximalstrom rat hier immer dann auf, venn Elektronenquelle ınd Auffänger nahe in gleicher Höhe standen, ınd dies änderte sich ıicht, wenn die Elektrodenspannung weitgehend variiert wurde. Ihr Einfluß zeigte sich nur n der Gesamtzahl der ankommenden Elektronen.

Fig. 50. Neutralisation wandernder Elektronen.

Diese Versuche lehren, daß die Bahn der Elektronen in der Meßlamme mit der bisher üblichen Vorstellung nicht in zutreffender Weise argestellt wird, sondern daß ein Vorgang mitspielen muß, der unberücksichtigt geblieben ist. Es ist dies der Vorgang der Rekombination.

158. Einfluß der Rekombination auf die Elektronenbahnen m Meßfeld. — In Fig. 50 sei wieder K die die Elektronen liefernde Kathodenfläche und A die Auffangefläche der Anode. Die der Einfacheit halber homogen vorausgesetzte Feldstärke sei so groß, daß die usgangsbahn I I der vom unteren Fensterrand der Kathode ausgehenden llektronen gerade nach der oberen Begrenzung von A hinzielt. Es möge un ein diese Bahn beschreibendes Elektron an der Stelle 1 beim Zuımmentreffen mit einem positiven Träger neutralisiert werden, soaß es seinen wanderungsfähigen Zustand verliert und im Verein mit em positiven Träger als neutrales Atom bzw. Molekül von der Flammenrömung aus dem Meßfeld fortgeführt wird. Es wird in diesem Falle lso nicht von A abgefangen und zwar nicht etwa deshalb, weil die ur-

sprüngliche Wanderungsgeschwindigkeit dazu nicht groß genug gewesen wäre. Wird nun das Feld gesteigert derart, daß die Ausgangsbahnen die Neigung I I′ annehmen und das Elektron in der gleichen Zeit, in der es bis zu seiner Rekombination zuvor den Weg I 1 zurückgelegt hat, jetzt den größeren Weg I 1′ gerade bis zur Platte A zurücklegt und von dieser abgefangen wird, so tritt ein Stromanstieg auf, der aber nicht lediglich von dem gerade betrachteten Elektron sondern von allen innerhalb des Parallelbündels I 1′ II I bewegten Elektronen herrührt, denen die gleiche Dauer des wanderungsfähigen Zustands zukommt.

Hätten alle Elektronen die gleiche Dauer des wanderungsfähigen Zustands, so würden also bei dem angenommenen verstärkten Feld alle in dem genannten Parallelbündel enthaltenen Elektronen von A abgefangen, während von einem nur um ein Geringes schwächeren Feld überhaupt keine Elektronen nach A geführt würden, da sie alle zuvor der Rekombination unterlägen.

Man ersieht nun sofort, daß es unter diesen Umständen völlig fehlerhaft ist, die Wanderungsgeschwindigkeit aus der Höhe h zu berechnen, wie dies bei den hierhergehörigen Beobachtungen immer geschah, und wie es der Fig. 49 entspräche. Die zutreffende Berechnung wäre vielmehr mit Benutzung der Strecke s (Fig. 50) vorzunehmen. Dies ist indes nicht ausführbar, da diese Strecke aus der Beobachtung nicht erkennbar ist. Man kann von vornherein nur das eine sagen, daß die mit Benutzung von h berechnete „vermeintliche Wanderungsgeschwindigkeit“[1]) im allgemeinen kleiner sein wird als die mit s zu berechnende wirkliche Wanderungsgeschwindigkeit w (siehe die Gleichung 154a). Die quantitative Beziehung zwischen beiden ist formal angebbar, wenn die Tatsache benutzt wird, daß $s = v \cdot \Delta_w$ ist, wo Δ_w die Dauer des wanderungsfähigen Zustandes der Elektronen in der Meßflamme und v die Flammengeschwindigkeit ist. Im angenommenen homogenen Feld F_0, bei welchem der Stromanstieg einsetzt, gilt dann, falls h und also auch s klein gegen den Elektrodenabstand l sind,

$$\frac{h}{v} = \frac{l}{„w“ \cdot F_0} \quad \text{und} \quad \Delta_w = \frac{l}{w \cdot F_0}, \quad \text{woraus} \quad „w“ = \frac{v \cdot \Delta_w}{h} \cdot w$$

wird, der Herleitung gemäß gültig, solange $\frac{v \cdot \Delta_w}{h} \leqq 1$. Ist $v \cdot \Delta_w \geqq h$, so wird $„w“ = w$; ist dagegen $v \cdot \Delta_w < h$, so ist $„w“ < w$. Man sieht,

---

[1]) P. Lenard, Heidelb. Akad. A. 17, 16. 1914.

was auch die Fig. 50 sofort erkennen läßt, daß die Verhältnisse wesentlich von der Größe Δ_w abhängen.

a) Hierzu ist zunächst zu bemerken, daß die angenommene Gleichheit von Δ_w für alle aus K in die Meßflamme eintretenden Elektronen in Wirklichkeit nicht zutreffen wird. Es wird infolgedessen der erste Stromanstieg nicht plötzlich stark einsetzen, sondern er wird ganz allmählich erfolgen[1]). Dem wirklichen Wert der Wanderungsgeschwindigkeit wird man sich nach der üblichen Methode (Bestimmung aus h) um so mehr nähern, je mehr es gelingt, den allerersten Stromanstieg sicher zu erfassen. Da die Zahl der Elektronen mit bestimmtem Δ_w um so geringer sein wird, je größer der Wert von Δ_w ist, so hängt die Möglichkeit ihres Nachweises von der Empfindlichkeit des Meßverfahrens ab. Schon dieser Umstand kann es verhindern, daß die wahre Wanderungsgeschwindigkeit meßbar wird, selbst wenn unter den Elektonen tatsächlich eine geringe Zahl vorhanden wäre, die das Meßfeld ohne Rekombination durchläuft.

b) Ist die Anzahl im Meßraum vorhandener positiver Träger sehr klein, wie dies der Fall ist, wenn sich die Elektronen, wie in den betrachteten Versuchen bei sehr geringer Salzkonzentration in der Erzeugungsflamme, in einer (nahezu) reinen Flamme bewegen, so ist die Dauer des wanderungsfähigen Zustandes relativ groß, und man kann erwarten, daß bei Verwendung kleiner Elektrodenabstände, von praktischen, die Genauigkeit beschränkenden Schwierigkeiten abgesehen, die wirkliche Wanderungsgeschwindigkeit meßbar wird.

c) Wächst die Anzahl positiver Träger in der Meßflamme, so werden die in der vorausgehenden Zeichnung angenommenen Verhältnisse eintreten, und das übliche Meßverfahren liefert eine „vermeintliche“ Wanderungsgeschwindigkeit. Es ist auch ersichtlich, daß deren Wert mit wachsender Trägerkonzentration wegen des abnehmenden Δ_w sinken muß, wie dies tatsächlich den mitgeteilten Beobachtungen entspricht.

d) Ist die Anzahl positiver Träger in der Meßflamme sehr groß, so kann Δ_w so klein werden, daß Rekombination und Neuemission des Elektrons mehrmals erfolgen, während dasselbe den Meßraum durchläuft. Die Messung würde in diesem Fall eine stark verkleinerte „mittlere Wanderungsgeschwindigkeit“ $\overline{w} = \beta \cdot w$ ergeben, wo β ein bestimmt definierter echter Bruch ist (vgl. Kap. VI, §§ 1 u. 3.

159. Ebenso wie durch Rekombination kann auch durch relativ lang dauernde Anlagerung an ein neutrales Flammengasmolekül

[1]) In gleichem Sinne wirkt außerdem die Diffusion.

die Fortführung des Elektrons aus der Flamme durch die Gasströmung veranlaßt werden. Denn die seitlichen Wege, die das Elektron im angelagerten Zustande in den benutzten schwachen Feldern in derjenigen Zeit zurücklegt, in der ein Flammengasmolekül die Flammenhöhe durchläuft, sind so gering, daß sie praktisch bedeutungslos bleiben. Anders würde dagegen eine solche Anlagerung wirken, wenn sie in häufigen, sehr raschen Wechseln mit dem freien Zustand erfolgte, wie das früher als möglich gehalten wurde. Sie würde zu einer Verringerung der dem freien Elektron zukommenden Wanderungsgeschwindigkeit führen, und es müßte daher auch rückwärts aus der beobachteten und der für das freie Elektron etwa durch Rechnung (vgl. **134c**) ermittelten Wanderungsgeschwindigkeit eine Aussage über die relative Häufigkeit des freien und des angelagerten Zustands gemacht werden können[1]). Da aber hierfür die bisherige Erfahrung eine viel zu unsichere Grundlage liefert und auch bestimmte Anzeichen des Vorhandenseins solcher Zustandswechsel nicht bekannt sind[2]), so verfolgen wir diese hier nicht näher.

Schließlich ist hervorzuheben, daß auch die Diffusion in dem Sinne wirken muß wie eine Neutralisation oder Anlagerung, da sie ebenfalls, insbesondere in sehr schwachen Feldern, die Wirkung dieser Felder wieder aufheben kann.

160. Die Betrachtungen des vorhergehenden Abschnittes **158** erklären nun auch ungezwungen die negativen Versuchsergebnisse, die bei der Veränderung der Höhenlage der Auffangeelektrode erhalten worden sind (**157**). Wie aus Fig. 50 hervorgeht, wird durch Steigerung der elektrischen Feldstärke erreicht, daß immer mehr Elektronen vor ihrer Neutralisation die Auffangefläche innerhalb ihrer Begrenzung erreichen. Da in solchen Fällen die Verschiebung in der Flammenrichtung nur geringfügig bleibt, so wird tatsächlich bei allen, namentlich schwachen, Feldern der Maximalstrom dann auftreten, wenn Elektronenquelle und Auffänger in gleicher Höhe stehen. Das Auftreten eines kleineren Stromes in anderen Lagen des Auffängers erklärt sich hauptsächlich aus der Diffusion der Elektronen, deren sehr erheblicher Einfluß daraus hervorgeht, daß die Flammenströmung am Ausfall der Versuche nahe unbeteiligt bleibt.

161. Es ist auch verständlich, daß in einer an positiven Trägern sehr armen Flamme, in der außerdem der Einfluß der Elektronendiffusion durch sehr scharfe Ausblendung des Elektronen-

---

[1]) Wie dies von E. Marx, Flammenleitung, insbesondere S. 637, 647, 657. 1927, versucht worden ist.

[2]) P. Lenard, Ann. d. Phys. 85, 736. 1928.

bündels und Verwendung eines schmalen Meßfeldes herabgesetzt wird, die Veränderung der Höhenlage des Auffängers zu einer Stromstärkeänderung im ursprünglich erwarteten Sinne führen kann, wie dies bei neueren Beobachtungen[1]) angedeutet ist. Es zeigt sich aber auch hier, daß die Wanderungsgeschwindigkeit nicht eindeutig aus der Höhenlage, bei der unter bestimmten Bedingungen der Stromanstieg einsetzt, ermittelt werden kann, wofür hier allerdings eine andere Erklärung zu geben versucht wird, der wir aber nicht beistimmen können.

162. Andererseits ist der Einfluß einer Lageveränderung des Auffängers auf die meßbare Stromstärke ganz in dem ohne Mitwirkung der Rekombination zu erwartenden Sinne (**156b**) tatsächlich beobachtbar, wenn durch Einführen einer leicht flüchtigen Salzperle eine sehr hohe Dampfkonzentration erzeugt und ein stärkeres elektrisches Feld angewandt wird[2]). Der Auffänger wird in diesem Fall von negativen Elektrizitätsträgern definierter Geschwindigkeit getroffen. Diese Geschwindigkeit ist aber von der Größenordnung, wie sie materiellen Trägern zukommt. Die Träger sind keine Elektronen, sondern negativ geladene Metallatome, die am Auffänger spektroskopisch nachweisbar sind. Ihre Anzahl ist im Verhältnis zu derjenigen der positiven Träger sehr gering, und daher gelingt ihr Nachweis nur beim Vorhandensein hoher Dampfkonzentration.

Die in der genannten Weise aufgefangenen negativen Träger sind solche, die aus dem Dampfstreifen herausgetreten sind und in dauernd geladenem Zustand, da sie nur wenig der Rekombination unterliegen, unsichtbar durch die Flamme wandern (Träger II. Art). Die innerhalb des Dampfstreifens auftretenden negativen Träger sind an Zahl größer und durch einen nach der Anode ablenkbaren schwach leuchtenden Streifen okular nachweisbar. Da hier die Rekombination erheblich ins Spiel tritt, ist ihre Geschwindigkeit eine geringere (Träger I. Art).

163. Der im obigen betrachtete Einfluß der Rekombination spielt nicht nur bei der Querstrommethode eine Rolle, sondern die mitgeteilten Vorstellungen können sinngemäß ohne weiteres auf die Gegenstrommethode angewandt werden. Es kommt für das Abfangen der Elektronen am unteren Netz auch nicht lediglich darauf an, ob sie die erforderliche Geschwindigkeit haben, sondern wesentlich auch darauf, ob die Dauer ihres wanderungsfähigen Zustandes so groß ist, daß sie vor ihrer Rekombination das Netz erreichen können. Man hat dementsprechend auch die mit der Gegenstrommethode erhaltenen Werte als „vermeintliche Wanderungsgeschwindigkeiten" anzusehen.

[1]) E. Marx und P. Kappler, Phys. ZS. **29**, 261. 1928.

[2]) E. N. da C. Andrade, Diss. Heidelberg 1911.

164. Bei Betrachtung der Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Elektrizitätsträger in Flammen sind nach der neuen Erkenntnis vier Begriffe streng zu unterscheiden:

1. Die Wanderungsgeschwindigkeit des freien Elektrons, die kurz als „freie Wanderungsgeschwindigkeit" bezeichnet werden kann, ist derjenige gerichtete Weg, den das dauernd freie Elektron im elektrischen Einheitsfeld im betreffenden Medium in der Zeiteinheit zurücklegen würde. Ihre Größe ergibt sich auf Grund theoretischer Herleitung aus den unter **132** bzw. **134c** angegebenen Formeln.

2. Die „wirkliche oder wahre Wanderungsgeschwindigkeit" w des Elektrons ist derjenige gerichtete Weg, den dasselbe im dauernd wanderungsfähigen Zustand (ohne Beteiligung von Neutralisationen) im elektrischen Einheitsfeld in der Zeiteinheit tatsächlich zurücklegt. Es ist wahrscheinlich, daß dieser Wert mit der Geschwindigkeit des unter steten Reflexionen unter den Gasmolekülen sich dauernd frei bewegenden Elektrons also mit der „freien Wanderungsgeschwindigkeit" nahe zusammentrifft. Es ist aber auch möglich, daß er kleiner ist.

3. Die „mittlere Wanderungsgeschwindigkeit" $\bar{w}$ des Elektrons ist derjenige verkleinerte gerichtete Weg, den das abwechselnd wanderungsfähige und durch Rekombination neutralisierte Elektron im Einheitsfeld in der Zeiteinheit zurücklegt. Mit der wirklichen Wanderungsgeschwindigkeit ist sie durch die Beziehung $\bar{w} = \beta \cdot w$ verknüpft, wo β ein echter Bruch ist (Näheres siehe Kap. VI § 3).

4. Die „vermeintliche Wanderungsgeschwindigkeit" „w" hat überhaupt nicht die Bedeutung eines vom Elektron in irgendwelchem einheitlichen oder mittleren Zustand in der Zeiteinheit zurückgelegten Wegs, sondern sie stellt ein durch die Rekombination entstelltes Meßergebnis dar.

Welche Bedeutung in jedem Einzelfall der gemessenen Wanderungsgeschwindigkeit zukommt, hängt, wie gezeigt, wesentlich von der Dauer $\varDelta_w$ des wanderungsfähigen Zustandes ab, die praktisch durch die Konzentration der positiven Träger auf dem Wege des Elektrons bestimmt wird.

165. Bei den negativen dauernd materiellen Trägern und den positiven Trägern I. Art ist der Fall der mittleren Wanderungsgeschwindigkeit $\bar{w}$ (abwechselnd positiv geladen und neutral) der allgemeine, da bei ihnen der im wanderungsfähigen Zustand zurückgelegte Weg ihrer weit geringeren Beweglichkeit wegen im allgemeinen sehr klein bleibt, verglichen mit dem Abstand der Elektroden. Kommen die Träger aber in ein elektronenarmes Gebiet, so wächst ihr $\varDelta_w$, und

es kann dann auch hier eine höhere entweder vermeintliche oder auch die wahre Wanderungsgeschwindigkeit gemessen werden (Träger II. Art).

166. In einer neuerdings[1]) durchgeführten Wiederholung der Meßweise der Querstrommethode mit Doppelflamme wird wieder das unveränderte alte Verfahren ohne Berücksichtigung der neuen Gesichtspunkte angewandt. Ein Unterschied gegen die bisherigen Messungen tritt nur insofern auf, als die Beobachter bei der Ermittlung des Spannungsverlaufs mit Einfachsonde nicht mehr die Existenz lediglich eines Feldminimums sondern sogar einer Feldumkehr im Raume zwischen den Elektroden glauben nachweisen zu können. Sie werten das Feldintegral der Gleichung (154a) daher nicht mehr über den ganzen Meßraum aus sondern nur über diejenige Strecke jenseits des Ortes der Feldumkehr nach der Anode hin, innerhalb deren die Elektronen ständig vom Feld gegen die Anode getrieben werden. Die so mit Hilfe von Gleichung (154a) gefundenen Wanderungsgeschwindigkeiten haben wieder die Größenordnung von 1000 $\frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$ (für kleine Konzentration von etwa 600 bei Rb auf etwa 1600 bei Li wachsend; in der reinen Flamme auf etwa 2000 ansteigend), die von den Beobachtern als jetzt sicher erwiesen angesehen wird. Die etwa 10 mal höheren Werte der vorhergehenden Untersuchungen (**153** u. **154**) werden auf unrichtige „Auswertung bei der Integration des Potentialverlaufs des Feldes" zurückgeführt.

Hierzu kann folgendes bemerkt werden: Abgesehen davon, daß die Möglichkeit der Existenz einer Feldumkehr im Meßraume erst noch zu erweisen und dann offenbar ein Konzentrationsgefälle als treibende Ursache für die Trägerbewegung in Rechnung zu setzen wäre, ist nicht zu erkennen, welche technischen Fortschritte es rechtfertigen würden, die Genauigkeit der neueren Feldmessung so viel höher einzuschätzen als diejenige der vorausgehenden Messungen. Es würde außerdem durch das verschiedene Integrationsverfahren allenfalls eine Wertverschiedenheit im Verhältnis 1:3, nicht aber ein solches im Verhältnis 1:10 erklärbar. Schließlich ist es sehr fraglich, ob in der gegenwärtigen Untersuchung die maßgebende Grenzspannung E_0 zutreffend und vielleicht nicht viel zu hoch extrapoliert worden ist, wenn man überhaupt die Möglichkeit ihrer sicheren Ermittelung nach den Erwägungen unter **158a** und im besonderen Hinblick auf den Diffusionseinfluß zugestehen will. Vor allem kann auch nicht der Auffassung zugestimmt werden, daß die so ermittelten Wanderungs-

[1]) E. Marx und P. Kappler, Phys. ZS. **29**, 261. 1928; vgl. auch E. Marx, Ann. d. Phys. **76**, 737. 1925.

geschwindigkeiten — die wieder in Näherung umgekehrt proportional der Wurzel aus der Salzkonzentration der Erzeugerflamme und der Wurzel aus dem Atomgewicht des Alkalimetalles gefunden werden — sogar in der reinen Flamme mittlere Wanderungsgeschwindigkeiten seien, die dem raschen Zustandswechsel zwischen dem freien, dem angelagerten und dem neutralisierten Elektron zukämen.

c) Magnetische Methode der Geschwindigkeitsbestimmung.

Diese Methode, die auf der Untersuchung des galvanomagnetischen Quer- bzw. Längseffekts (Halleffekts) in der Flamme beruht, ist schon sehr früh[1]) zur Geschwindigkeitsmessung der Elektrizitätsträger der Flamme herangezogen worden. Es haben sich dabei zum erstenmal einige Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen, zu denen später auch die direkteren Meßmethoden geführt haben.

167. Der galvanomagnetische Quereffekt besteht in der Erzeugung einer transversalen elektromotorischen Kraft durch ein zur stromdurchflossenen Flamme quergestelltes magnetisches Feld. Hat der elektrische Strom in der Flamme die z-Richtung, und laufen die Kraftlinien des magnetischen Feldes H in der y-Richtung, so tritt die erregte elektromotorische Kraft E in der x-Richtung auf. Unter der Voraussetzung, daß die Elektrizitätsträger eine definierte Wanderungsgeschwindigkeit w_+ und w_- besitzen, berechnet sich

$$E = -k(w_- - w_+) \cdot F \cdot H \cdot a,$$

wo F die primäre elektrische Feldstärke, a der Abstand der den Wert E messenden Querelektroden voneinander und k eine zwischen $\frac{1}{2}$ und 1 liegende Konstante ist. Diese Beziehung ist der Herleitung gemäß nur zutreffend für den Ort des Feldminimums, d. h. für die neutrale Stelle der Flamme. Nach ihr ist die Differenz der beiden Wanderungsgeschwindigkeiten durch den sog. Rotationskoeffizienten $R = \frac{E}{a \cdot F \cdot H} = -k(w_- - w_+)$ dargestellt. Sieht man von dem meist relativ sehr kleinen w_+ ab, so kann R in guter Näherung als Maß der Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Träger betrachtet werden.

168. Zur experimentellen Bestimmung von R, auf die es also ankommt, kann die in einem horizontalen Magnetfeld von etwa 5000 bis 10000 Gauß stehende Flamme mit in der Flammenaxe übereinanderstehenden Netzelektroden versehen werden, während zwei feine, mit dem Elektrometer verbundene Drahtelektroden im Abstand a vonein-

---

[1]) E. Marx, Ann. d. Phys. 2, 798. 1900.

ander quer in die Flamme eingeführt werden, um E zu messen. Diese Messung muß an der Stelle des Feldminimums erfolgen, dessen Größe selbst als Wert F in die Formel eingeht. Um E möglichst groß zu erhalten, muß ein möglichst großes Feld F, also hohe Elektrodenspannung und eine stark glühende Kathode benutzt werden. Wesentlich ist, daß die Querelektroden ohne Magnetfeld streng auf gleicher Spannung sind und daß bei der Spannungsmessung im Magnetfeld kein Strom zwischen ihnen fließt, also ein statisches Meßinstrument benutzt wird.

169. Die erste, gut variierte Durchführung[1]) dieser Meßweise ergab zunächst, daß eine in nicht zu weiten Grenzen vorgenommene Veränderung der Magnetfeldstärke, der primären elektrischen Feldstärke und des Abstandes der Meßelektroden den Rotationskoeffizienten nicht merklich verändert, daß demnach die Formel den Verhältnissen in der Flamme zu entsprechen scheint. Mit wachsender Konzentration des in die Flamme gestäubten Salzes nahm aber R (absolut genommen) erst schnell, dann langsamer ab, um sich offenbar einem Grenzwert zu nähern, wie dies beispielsweise aus Tabelle 25 hervorgeht.

Tabelle 25.
Rotationskoeffizient und Konzentration[2]). KCl.

Lösungskonzentration	R abs.	Lösungskonzentration	R abs.
0	$-10{,}18 \cdot 10^{-6}$	$^1/_2$ n	$-4{,}26 \cdot 10^{-6}$
$\frac{1}{8}$ n	8,24	2 n	3,78
$\frac{1}{4}$ n	5,40	3,8 n	3,75

Zum Vergleich der verschiedenen Alkalimetalle untereinander wurden jeweils 2n-Lösungen in die Flamme zerstäubt, um möglichst den von der Konzentration kaum mehr beeinflußten Endwert des Rotationskoeffizienten zu erhalten. Das so erhaltene Ergebnis ist das folgende (Tabelle 26).

Tabelle 26.
Rotationskoeffizient und Atomgewicht. 2n-Lösungen.

A	Atomgewicht A	R	$R \cdot \sqrt{A}$
Cs	132,8	$-1{,}72 \cdot 10^{-6}$	$-19{,}8 \cdot 10^{-6}$
Rb	85,5	2,7	24,9
K	39,1	3,78	23,6
Na	23,0	5,06	24,3
Li	6,9	7,86	20,8

[1]) E. Marx, a. a. O. [2]) n = normal.

Bei gleicher (großer) Konzentration ist der Rotationskoeffizient und damit die ihm entsprechende Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Elektrizitätsträger der Alkalimetallflammen umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Atomgericht.

Diese Abhängigkeit vom Atomgewicht zeigt an, daß die betreffende Wanderungsgeschwindigkeit hier ebensowenig wie die nach den direkten Methoden gemessene diejenige des freien Elektrons sein kann. Da beide (verschiedenen) Meßverfahren zur gleichen Gesetzmäßigkeit zu führen scheinen (vgl. den vorausgehenden Abschnitt **a**), so ist zu vermuten, daß in beiden Fällen der ermittelten Wanderungsgeschwindigkeit die gleiche physikalische Bedeutung zukommt. Der Beobachter dieser Gesetzmäßigkeit ist der Auffassung, daß in beiden Fällen eine mittlere Wanderungsgeschwindigkeit $\beta \cdot w$ gemessen werde (vgl. **166**). Demgegenüber ist auf den erheblichen Unterschied in der Trägerkonzentration des Meßraumes in beiden Fällen hinzuweisen. Bei den direkten Methoden verläuft die Elektronenbahn immer in einer (nahezu) reinen Flamme, in welche positive Metallträger nur durch Diffusion aus der angrenzenden Salzflamme eintreten können, wobei die Rekombination ein seltener Fall bleibt. Bei den vorstehenden Messungen im Magnetfeld dagegen ist die Meßflamme selbst die Salzflamme, und ihre Konzentration ist im Falle der Feststellung des Quadratwurzelzusammenhanges besonders groß, sodaß in diesem Fall die Annahme einer mittleren Geschwindigkeit nicht unmöglich erschiene.

169a. Bei dieser Sachlage erhebt sich die Frage nach der Genauigkeit der mit der magnetischen Methode erzielbaren Ergebnisse. Wenn man sich die außerordentliche Unsicherheit unserer Kenntnis der Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Träger in der Flamme vergegenwärtigt, welche die schon so sorgfältig benutzten direkten Methoden (§ **4 a**) bis jetzt nicht beseitigen konnten, so wird man von den unter den viel weniger einfachen und noch nicht in die Einzelheiten verfolgten Verhältnissen der magnetischen Methode ausgeführten Messungen kaum besser gesicherte Resultate erwarten können. Zu dieser Auffassung kommt man auch sofort, wenn man versucht, die übrigen mit dieser Methode ausgeführten Untersuchungen zu einer Prüfung der oben erwähnten Feststellungen zu verwerten.

In einer derselben[1]), die sich ebenfalls auf die Bunsenflamme bezieht, wird weder eine Abhängigkeit von der Konzentration noch vom Alkalimetall gefunden.

---

[1]) H. A. Wilson, Phys. Rev. (2) **3**, 375. 1914.

Eine andere, mit der Gasolinflamme ausgeführte Untersuchung[1]) indet ebenfalls keine wesentliche Abhängigkeit von der Salzkonzen- ration; in der reinen Flamme ist aber eine geringe Vergrößerung des Rotationskoeffizienten gegenüber der Salzflamme angezeigt Es ergibt iich hier eine erhebliche Abhängigkeit des Rotationskoeffizienten von ler Stärke des primären elektrischen Feldes. Wird das Feld von 0,76 bis auf 31,9 Volt/cm gesteigert, so nimmt in der Kaliumflamme der Wert von (— R) von $26{,}4 \cdot 10^{-6}$ auf $15{,}8 \cdot 10^{-6}$ ab, und ganz ähnlich st der Gang in der reinen Flamme.

Noch eigenartigere Verhältnisse in der Gasolinflamme werden in einer dritten Untersuchung[2]) gefunden. Nach ihr nimmt der Rotations- koeffizient (— R) mit wachsender elektrischer Primärfeldstärke wie oben ab, um bei wenig heißer Flamme nach Erreichung eines Minimums wieder anzusteigen. Sehr auffällig ist der beobachtete Gang mit der Flammentemperatur. Es zeigt sich nämlich mit wachsender Tem- peratur, die durch Veränderung der Luft- bzw. Sauerstoffmenge variiert wurde, eine Abnahme von (— R), statt, wie man erwarten sollte und wie das auch in der Wasserstofflamme beobachtet wird, eine Zunahme.

Zufügen von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff zur Gasolin- lamme verringerte den Wert von (— R) bis auf etwa den zehnten Teil; n der Wasserstofflamme blieb die Änderung des Rotationskoeffizienten viel geringer, und auch in der Chlorwasserstofflamme wurden keine Werte von (— R) unter etwa $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ gefunden. Die Geschwindig- keit der negativen Träger erscheint nach diesen Versuchen auch in ler Chlorflamme stets größer als diejenige der positiven Träger, wenn auch eine erhebliche Verringerung ihres Wertes angezeigt ist. Diese Beobachtung steht in Widerspruch zu den Ergebnissen älterer direkterer Geschwindigkeitsmessungen[3]), welche in der Chlorflamme die größeren Geschwindigkeiten für die positiven Träger angeben, wie es nach dem Verlauf des Spannungsgefälles (Kap. III, **105a**) in diesem Fall zu erwarten ist. Genügende Sicherheit dürfte allerdings bis jetzt noch in keinem Fall erreicht worden sein.

170. Gehen wir noch kurz auf den Absolutwert der bei diesen Messungen festgestellten Wanderungsgeschwindigkeiten der nega- tiven Träger ein, der sich aus dem negativen Rotationskoeffizienten durch dessen Multiplikation mit $1/k \cdot 10^8$ ergibt, so ist zunächst die in

[1]) J. S. Watt, Phys. Rev. (2) **25**, 69. 1925.
[2]) P. E. Boucher, Phys. Rev. (2) **26**, 807. 1925.
[3]) J. Franck u. P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 328. 1911; M. S. Kalendyk, Journ. de phys. (6) **5**, 345. 1924.

der Unkenntnis von k liegende Unsicherheit zu berücksichtigen, die bis auf 100 v. H. des w_--Wertes gehen kann.

Die Werte der ältesten Untersuchung[1]) (**168**) liegen je nach Konzentration und Natur des Metalles zwischen etwa 1500 und 500 $\frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$. Die zweitgenannte Arbeit[2]) gibt Werte zwischen 4000 und 2000 an, und diese Größenordnung findet sich auch bei den übrigen genannten Beobachtungen.

171. Der galvanomagnetische Längseffekt besteht in der Leitfähigkeitsänderung der Flamme durch ein Magnetfeld. Unter den gleichen Voraussetzungen, die auch zur Festlegung der Beziehungen der maßgebenden Faktoren zueinander für den Quereffekt geführt haben, kann man für die relative Leitfähigkeitsänderung $\frac{\delta\lambda}{\lambda}$, gemessen durch das jeweilige Verhältnis von Stromstärke und elektrischer Feldstärke mit und ohne Magnetfeld, den Ausdruck $\frac{\delta\lambda}{\lambda} = w_-^2 \cdot H^2$ finden[3]), wenn H die Stärke eines quer zum Leiter gerichteten magnetischen Feldes ist. Die nach solchen Messungen[4]) für w_- angegebenen Werte liegen zwischen etwa 5000 und 20000 $\frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$. Da die Verhältnisse noch durchaus der weiteren Klärung bedürfen, können auch diese Werte nicht als sichergestellt gelten.

d) Wanderungsgeschwindigkeit und Leitfähigkeit.

172. Ist Q die für beide Vorzeichen gleiche Anzahl der wanderungsfähigen Elektrizitätsträger in der Raumeinheit der Flamme, so ist die Leitfähigkeit — einwandfrei gemessen an der Stelle des Feldminimums (VI, § **2**), wo die Flamme, wie hier vorausgesetzt, elektrisch neutral ist —

$$\lambda = Q \cdot e\,(w_+ + w_-),$$

wenn e die für alle Träger gleich angenommene Ladung ist. Bei Vernachlässigung von w_+ gegen w_- wird die wahre Wanderungsgeschwindigkeit w_- der Elektronen, gemessen in $\frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$,

---

[1]) E. MARX, Ann. d. Phys. **2**, 798. 1900.

[2]) H. A. WILSON, Phys. Rev. (2) **3**, 375. 1914.

[3]) J. S. TOWNSEND, Electricity in gases.

[4]) H. A. WILSON, Proc. Roy. Soc. London A. **82**, 595. 1909; C. W. HEAPS, Phys. Rev. (2) **7**, 663. 1916; vgl. auch C. W. HEAPS, Phys. Rev. (2) **24**, 652. 1924, wo auf den möglichen Einfluß der Flammenströmung hingewiesen wird.

$$w_{-} = \frac{\lambda \frac{1}{\Omega \cdot \mathrm{cm}}}{Q \frac{1}{\mathrm{cm}^3} \cdot e \text{ Coul.}} = \frac{\lambda \text{ stat.}}{Q \frac{1}{\mathrm{cm}^3} \cdot e \text{ stat.}} \cdot \frac{1}{300}.$$

Die Ermittelung von w_{-} setzt also sowohl die Bestimmung der Leitähigkeit als die Kenntnis der Elektronenkonzentration Q an der betimmten Flammenstelle voraus. Die Genauigkeit dieser Ermittelung st daher an diejenige zweier getrennter Verfahren gebunden. Berücksichtigt man die Genauigkeit dieser in vorausgegangenen Abschnitten ür sich betrachteten Verfahren, so kann man zurzeit nicht erwarten, laß die Sicherheit dieser Methode höher eingeschätzt werden darf als liejenige der direkten Geschwindigkeitsmessung.

Da zur Bestimmung der Größe Q mehrere Wege möglich sind, so erfällt die Methode in mehrere Sondermethoden, die kurz betrachtet eien.

173. Q-Bestimmung aus Wechselstrommessungen. — Dieelbe erfolgt, wie schon (**121**) besprochen, aus der mit Wechselstrom emessenen Kapazitätsänderung des aus den Elektroden der Flamme ebildeten Kondensators infolge der Gegenwart von Elektrizitätsträgern. Für die reine Bunsenflamme fand sich auf diesem Wege[1]) mit Hilfe ler früher angegebenen Elektronendichte Q und der (mit glühenden Elektroden gemessenen) Leitfähigkeit der Wert $w_{-} = 8000 \frac{\mathrm{cm/sek}}{\mathrm{Volt/cm}}$.

174. Q-Bestimmung aus der Metallkonzentration n und ler Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Träger. — Ist die Flamme neutral, wie oben vorausgesetzt, so ist $Q = \beta\, n$, wo β, lie sogenannte Ladungszahl, den Bruchteil aller gleichzeitig positiv eladenen Metallatome in der Raumeinheit der Flamme angibt. Andererseits ist die mit der Dampfstreifenmethode meßbare mittlere Wanderungsgeschwindigkeit der Träger I. Art, bei deren Entstehung lie Hauptmenge der für die Elektrizitätsleitung in der Flamme maßebenden freien Elektronen geliefert wird, $w_{+} = \beta \cdot w_{+}^{0}$, wenn w_{+}^{0} dieenige, nach Gleichung (132b) berechenbare Wanderungsgeschwindigkeit bezeichnet, welche den Metallatomen bei dauernder positiver Ladung ukäme. Hieraus kann also β bestimmt werden (vgl. **201**). Es mögen zwei Berechnungen durchgeführt werden:

a) Aus Messungen mit kalten Elektroden[2]) ergab sich für die Bunsenflamme mit $2{,}3 \cdot 10^{-10}$g Natrium im Kubikzentimeter, entsprechend

---

[1]) E. Gold, Proc. Roy. Soc. London A. 79, 43. 1907.

[2]) E. Zachmann, Diss. Heidelberg 1923; Ann. d. Phys. 74, 461. 1924.

$n = 6{,}3 \cdot 10^{12}$ cm^{-3} Atomen, eine durchschnittliche Leitfähigkeit von $12 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\Omega\,\mathrm{cm}}$ (vgl. Tab. 16 unter **120**). Der aus $\overline{w}_+$ für die gleiche Natriumkonzentration ermittelte Wert von β beträgt rund 0.0003 (vgl. Tab. 30 im Kap. VI). Daraus berechnet sich $w_- = 40000 \frac{\mathrm{cm/sek}}{\mathrm{Volt/cm}}$.

b) Messungen mit heißen Elektroden[1]) an einer sehr verdünnten Caesiumflamme von $4{,}7 \cdot 10^{-13}$ g/ccm Metall, entsprechend

$$n = 2{,}1 \cdot 10^{9}\,1/\mathrm{ccm}$$

Atome, ergaben $\lambda = 4 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\Omega \cdot \mathrm{cm}}$ (vgl. Tab. 14 unter **116**). Der für die gleiche Konzentration aus $\overline{w}_+$ für Caesium gefolgerte Wert β beträgt etwa 0,14 (vgl. Tab. 30). Hieraus ergibt sich

$$w_- = 83000 \frac{\mathrm{cm/sek}}{\mathrm{Volt/cm}}.$$

175. Q-Bestimmung auf Grund thermodynamischer Zusammenhänge. — Wie an späterer Stelle (Kap. VI, **211**) gezeigt werden soll, erhält man mit Hilfe möglich erscheinender thermodynamischer Überlegungen für den Fall der reinen Flamme $Q \cdot e = N \cdot e \cdot b\,G = 96500 \cdot b\,G$, wo N die Loschmidtsche Zahl, bezogen auf das Grammolekül, so daß also $Ne = 96500$ Coul. die Faradaysche Konstante, b die Konstante der Gleichung (114a) und G der Faktor ist, mit dem unter den Bedingungen der Konstantenbestimmung mit Hilfe von Salzlösungen bekannter Konzentration k diese Konzentration multipliziert werden muß, um die Metallkonzentration der Flamme in gMol/cm^3 zu erhalten (vgl. **126**).

a) In solcher Weise sind Leitfähigkeitsmessungen an der reinen Bunsenflamme und der Cäsiumflamme, die oben (**174**b) auf anderem Wege teilweise verwertet worden sind, zur w_--Bestimmung benutzt worden[2]). Die Ergebnisse verschiedener, durch die Größe der Luftzumischung etwas variierender Versuchsreihen für die Wanderungsgeschwindigkeit liegen zwischen 7500 und etwa $20000 \frac{\mathrm{cm/sek}}{\mathrm{Volt/cm}}$.

b) Eine andere, schon an früherer Stelle (**126**) erwähnte Untersuchung[3]) hat nach der angegebenen Methode die Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen in der reinen Bunsenflamme bei verschiedenen, durch

[1]) A. B. Bryan, Phys. Rev. (2) **23**, 189. 1924.
[2]) A. B. Bryan, a. a. O.
[3]) J. A. J. Bennett, Phil. Mag. (7) **3**, 127. 1927.

CO_2-Beimengung variierten Temperaturen festzustellen versucht. Die Konstante b ist aus Messungen mit RbCl verschiedener Konzentration hergeleitet worden. Die Beobachtungsdaten seien in Tab. 27 verzeichnet.

Tabelle 27.
Wanderungsgeschwindigkeit und Temperatur.

Temp. abs.	λ_0	b	G	w_-
	$\frac{1}{\Omega \cdot cm}$			$\frac{cm/sek}{Volt/cm}$
1920°	$3{,}17 \cdot 10^{-7}$	$0{,}73 \cdot 10^{-5}$	$1{,}71 \cdot 10^{-10}$	2700
1870°	2,74	0,65	1,62	2700
1720°	1,28	0,32	2,21	1900
1670°	1,12	0,26	2,36	1900
1570°	0,73	0,18	2,37	1800

Es zeigt sich eine geringe Abnahme von w_- mit abnehmender Flammentemperatur. Diese Abnahme ist stärker ($\frac{27}{18} = 1{,}50$), als nach der Dichtezunahme, die nahe vollständig nur Folge der Temperaturabnahme ist ($\frac{1920}{1570} = 1{,}22$), zu erwarten wäre.

176. Streng genommen dürfen nur diejenigen Leitfähigkeitswerte der Geschwindigkeitsbestimmung zugrunde gelegt werden, die im Falle reiner Volumwirkung in der Flamme, also mit kalten Elektroden erhalten worden sind. Dieser Bedingung genügt nur ein einziges der vorstehenden Beispiele. In allen anderen Fällen handelt es sich um Leitfähigkeitsbestimmungen mit heißen Elektroden, die prinzipiell infolge des Hinzutretens der Elektrodenwirkung höhere Wanderungsgeschwindigkeiten vortäuschen sollten. Man sieht aber, daß die nach den verschiedenen Verfahren erhaltenen Werte so wenig systematischen Gang zeigen und so weit auseinandergehen, daß der Grund für die geringe Übereinstimmung in erster Linie nicht darin zu suchen ist, daß im einen Falle die Elektroden als Elektronenquelle mitwirken und im anderen Falle nicht. Immerhin wird man dem aus Messungen mit kalten Elektroden hergeleiteten Wert eine größere Berechtigung als den anderen zugestehen dürfen.

e) Zusammenfassung der Ergebnisse des § 4.

177. Faßt man die Ergebnisse dieses Abschnittes zusammen, so kann die an dessen Anfang gestellte Aussage nur wiederholt werden, daß von einer gesicherten Kenntnis der Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen in der Flamme bis jetzt keine Rede sein kann. Versucht man einen Vergleich der mitgeteilten Werte untereinander, dann ist aller-

dings wohl zu beachten, daß die physikalische Bedeutung derselben nicht in allen Fällen die gleiche ist. Während das letztgenannte Verfahren (d) unzweifelhaft die wahre Wanderungsgeschwindigkeit liefern muß, da die Größe Q nur die im wanderungsfähigen Zustand (frei bzw. angelagert) befindlichen Elektronen mißt, handelt es sich in der Mehrzahl der übrigen Verfahren, besonders in allen Fällen, in denen die Meßflamme salzfrei ist, jedenfalls um „vermeintliche" Wanderungsgeschwindigkeiten „w", die kleiner sein müssen als die wahren. Wo die Messung in der Salzflamme selbst ausgeführt wird, kann auch die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit $\overline{w}$ in Betracht kommen, die noch kleiner anzunehmen ist als die vermeintliche. Eine sichere Entscheidung aus der Größe der bei den einzelnen Verfahren erhaltenen Werte selbst ist aber zurzeit unmöglich, da die Genauigkeit nicht nur der einzelnen Verfahren sondern auch der einzelnen Messungen nicht groß genug ist, um Einflüsse prinzipieller Art genügend hervortreten zu lassen. Diese Verhältnisse lassen die Sicherheit jeder allgemeinen quantitativen Schlußfolgerung aus den Ergebnissen sehr zweifelhaft erscheinen.

§ 5. Die Elektrizitätsträger der Verbrennungsgase.

178. Die erste ausgeführte Untersuchung[1]) der Wanderungsgeschwindigkeit dieser Träger ist eine der ältesten Messungen von Trägerbeweglichkeiten überhaupt. Eine der benutzten Anordnungen zeigt Fig. 51. Über der Flamme befindet sich ein Zylinderkondensator mit Trichteransatz A, durch welchen die Flammengase mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe P hindurchgesaugt werden. Diese mündet in eine weite Flasche mit zwei Ansätzen, von denen der eine (a) das angesammelte Gas, der andere (b) das Wasser ableitet. Wird a geschlossen, so kann die in bestimmter Zeit geförderte Gasmenge aus der Veränderung des Wasserstandes ermittelt werden. B und C sind zwei zentrale Stab-

Fig. 51. Anordnung zur Untersuchung der Elektrizitätsträger der Verbrennungsgase.

[1]) J. A. Mc Clelland, Phil, Mag. (5) 46, 29. 1898.

.ektroden. Während A geerdet ist, wird C stark aufgeladen, um alle ort ankommenden Träger abzufangen. Ihre Menge ergibt sich aus dem ıit Elektrometer gemessenen Ladungsverlust der Elektrode C. Wird abei B auf verschiedene Spannungen gebracht, so kann aus deren linfluß auf die an C ankommende Trägermenge die Wanderungseschwindigkeit bestimmt werden.

Diese findet sich für beide Trägersorten nahe gleich. Mit wachsendem .bstand des Kondensators von der Flamme und mit entsprechend abehmender Temperatur sinkt sie, wie etwa die folgenden Werte zeigen:

Abstand der Flamme vom Meßort	5,5	10	14,5 cm
Temperatur der Gase am Meßort	230°	160°	105°
Trägermenge (relativ)	26	3	1
Wanderungsgeschwindigkeit	0,23	0,21	0,04 $\frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$.

Die Wanderungsgeschwindigkeit ist kleiner als diejenige der Elektriziitsträger in gewöhnlichen Gasen, woraus auf erheblichere Größe der-lben zu schließen ist. Man kann eine Anlagerung anderer Moleküle nnehmen, die mit abnehmender Temperatur wächst. Wasserdampfondensation wird nicht als wesentlich erachtet, da bei der CO-Flamme uch eine Trägervergrößerung auftrat.

Durch die erhebliche Größe der Träger wird die nahe gleichzeitige leobachtung[1]) verständlich, daß die Flammengase ihre Leitfähigkeit war beim Filtrieren durch Watte, nicht aber beim raschen Durchperlen urch Wasser verlieren.

179. Später[2]) sind in den Gasen der trockenen CO-Flamme nur kleine llektrizitätsträger gefunden worden. Auch die durch beigemengten tickstoff gekühlte, sehr niedrig brennende Flamme des Wasserstoffes, benso die Flamme des Äthers, Azetons und ähnlicher Verbindungen oll nur kleine Träger liefern. Dagegen finden sich bei der Leuchtgas-.amme stets große Träger.

Es handelt sich bei ihrer Bildung offenbar um Anlagerung der urprünglich rasch wandernden Träger an gewisse Kerne der Flamme. lb dieselben auch in der heißen Flamme vorhanden sind, ist nicht sicher u sagen. Ihre Gegenwart in den kälteren Flammengasen ist leicht nachuweisen dadurch, daß man die Gase durch ein starkes elektrisches 'eld schickt, das alle Träger abfängt, und dann erneut durch Bestrahlung ıit Elektrizitätsträgern versieht. Es treten dann wieder langsame Ge-

---

[1]) K. Wesendonck, Ann. d. Phys. u. Chem. **66**, 121. 1898.

[2]) M. de Broglie, C. R. **144**, 563, 1153. 1907; **150**, 1425; **151**, 67. 1910 .nn. de chim. et phys. (8) **16**, 5. 1909.

schwindigkeiten auf infolge Beschwerung der neuen Träger durch die vorhandenen Kerne.

180. Das Vorhandensein solcher Kerne war schon frühzeitig durch die kondensierende Wirkung der Flammengase auf den Dampfstrahl[1]) angezeigt worden, wobei man allerdings unzutreffenderweise[2]) die „Ionen" der Flamme für die Reaktion verantwortlich machte. Es ergab sich, daß namentlich heiße Flammen starke Nebelkernbildung besitzen, während die reine Alkohol- oder Ätherflamme nicht auf den Dampfstrahl wirkt. In die Flamme gebrachte Salze führen zu stark gesteigerter Kernbildung.

181. Spätere Messungen der von sehr kleinen Flammen in einen durch elektrische Heizung vorgewärmten und dann auf möglichst konstant bleibender Temperatur gehaltenen Luftstrom geschickten Elektrizitätsträger bestätigen die Gegenwart großer Elektrizitätsträger. Sowohl die Messungen der Wanderungsgeschwindigkeit[3]) als diejenige der Diffusion[4]) der Träger zeigen eine Abnahme der Trägergröße mit wachsender Temperatur des die Flamme umgebenden Gases an. Diese Abnahme beginnt bei etwa 50° C merklich zu werden; schon bei dieser relativ niedrigen Temperatur, die bei der Wasserstoff-, der Kohlenoxyd- und der Leuchtgasflamme nahezu gleich gefunden wird, scheint darnach der Zerfall der vorhandenen Kerne zu beginnen.

Größenbestimmungen an den aus Salzflammen austretenden Elektrizitätsträgern bzw. Kernen liegen, soviel bekannt, bis jetzt nicht vor.

Fünftes Kapitel.

Diffusion der leuchtenden Metalldämpfe in der Flamme.

182. Während die elektrische Untersuchung der positiven Elektrizitätsträger zur Kenntnis der Eigenschaften der elektronenemittierenden Bestandteile der Flamme führt, kann die Untersuchung der Diffusion der leuchtenden Dämpfe die Kenntnis der lichtemittierenden Bestandteile der Flamme, unabhängig von deren elektrischem Zustand, vermitteln. Da Elektronen- und Lichtemission offenbar an den

[1]) J. Aitken, Trans. Roy. Soc. Edinb. **30**, 337. 1881; R. v. Helmholtz, Ann. d. Phys. u. Chem. **32**, 1. 1887; R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Ann. d. Phys. u. Chem. **40**, 161. 1890.

[2]) Vgl. P. Lenard, Probleme komplexer Moleküle III, S. 62. Winters Verlag, Heidelberg 1914.

[3]) F. Lauster, Diss. Frankfurt 1920; ZS. f. Phys. **3**, 396. 1920.

[4]) H. Bückert, Diss. Frankfurt 1927; Ann. d. Phys. **85**, 63. 1928.

gleichen Metallindividuen intermittierend stattfindet, so darf ein Zusammenhang zwischen der Größe der Diffusion und der Wanderungsgeschwindigkeit vermutet werden.

Der Diffusionskoeffizient D der Metalldämpfe in der Flamme kann geschrieben werden

$$D = D_0 \frac{\sigma_0^2}{s^2} \sqrt{\frac{2}{z(z+1)}}, \tag{182a}$$

wo D_0 der Diffusionskoeffizient der Flammenmoleküle, σ_0 deren Durchmesser, s die Radiensumme eines diffundierenden Teilchens und eines Flammenmoleküls, z ihr Massenverhältnis ist, alles bezogen auf die Temperatur der Flamme an der Stelle, wo die Diffusion gemessen wird.

Fig. 52. Metalldampfdiffusion unterhalb einer Salzperle (schematisch).

Um die Diffusionskoeffizienten zu Aussagen über die Masse (z) zu verwerten, bedarf es auch der Kenntnis der linearen Dimensionen der Teilchen. Der Weg des Vorgehens ist der, daß man gewisse, in der Flamme möglich erscheinende Teilchen annimmt, für sie den Diffusionskoeffizient berechnet und dann mit den beobachteten Werten vergleicht.

183. Die zu den ersten Messungen[1]) benutzte Methode beruht auf der Bestimmung der Helligkeitsverteilung unmittelbar unterhalb einer in der Flamme befindlichen Salzperle in normal zur Strömungsrichtung der Flamme liegenden Blickschnitten durch den infolge der Diffusion gegen die Flammenströmung daselbst vorhandenen leuchtenden Dampf. Die gemessene Helligkeit dient als Relativmaß der Dichte des Dampfes, die beide durch ein einfaches, lange bekanntes Gesetz[2]) in Beziehung zueinander stehen.

Der Mittelpunkt der Salzperle mit dem Radius R liege im Koordinatenanfangspunkt (Fig. 52), und die Flamme ströme in Richtung der nega-

---

[1]) A. Becker, Heidelb. Akad. A. 7, 1911.

[2]) M. Gouy, Ann. de chim. et phys. (5) 18, 5. 1879.

tiven x-Achse, so muß im stationären Zustand die durch jedes senkrecht zur x-Achse liegende Flächenelement E durch Diffusion hindurchgehende Dampfmenge $-D\frac{dN}{dx}\cdot E$ gleich sein der durch den Flammentransport in der entgegengesetzten Richtung hindurchgehenden Menge $v\cdot N\cdot E$, wo N die Dichte des Dampfes an der betrachteten Stelle und v die Flammengeschwindigkeit ist, die in der Nähe der Perle als variabel mit dem Ort x einzusetzen ist. Man erhält auf diese Weise für die Dichteverteilung des Dampfes am Ort x unterhalb der Perle den Ausdruck

$$(183a) \qquad N_x = c \cdot e^{-\frac{v_0}{D}\left(x - \frac{3}{2} R \lg x - \frac{1}{4}\frac{R^3}{x^2}\right)}, \text{ wo}$$

der lg als log nat aufzufassen ist.

Die weitere Verfolgung des Problems ist nun im wesentlichen auf zwei verschiedenen Wegen möglich:

a) Zur Bestimmung der Konstanten c werde für $x = R$ die aus der Verdampfungsgeschwindigkeit der Perle ermittelbare Dampfdichte an der Kugeloberfläche $N = N_m$ eingeführt; für $x = a$, der Grenze der Sichtbarkeit des Leuchtens, sei $N = N_0$, der gerade noch wahrnehmbaren Dampfdichte an der Sichtbarkeitsgrenze. Hiermit wird

$$\log\frac{N_m}{N_0} = \frac{v_0}{D}\left\{(a-R) + \frac{3}{2}R\lg\frac{R}{a} + \frac{1}{4}R^3\left(\frac{1}{R^2} - \frac{1}{a^2}\right)\right\}.$$

Der Wert D würde sich somit aus direkt beobachtbaren Größen einfach berechnen lassen. Unter diesen Größen wäre vor allem N_0 kaum sicher bestimmbar. Man muß daher versuchen, sie auszuschalten. Dies wird möglich, wenn zwei Perlen gleicher Größe aber verschiedener Verdampfungsgeschwindigkeit nacheinander beobachtet werden. Man erhält hierfür

$$(183b) \qquad \log\frac{N_m}{N_m'} = \frac{v^0}{D}\left\{(a-a') + \frac{3}{2}R\cdot\log\frac{a'}{a} + \frac{1}{4}R^3\left(\frac{1}{a'^2} - \frac{1}{a^2}\right)\right\}.$$

D ergibt sich hiernach aus den Sichtbarkeitsgrenzen beider Perlen, dem Radius, der Flammengeschwindigkeit und dem Dichteverhältnis an der Perlenoberfläche, das dem Verhältnis der durch Wägung feststellbaren Verdampfungsgeschwindigkeit beider Perlen gleichzusetzen ist. Als Perlen eignen sich vorzugsweise Glasschmelzen. Für Natrium kommt man beispielsweise zu merklich verschiedenen Dampfkonzentrationen, wenn man Perlen aus gewöhnlichem, leichtschmelzbarem bzw. aus schwerschmelzbarem Glas verwendet.

b) Der zweite mögliche Weg zur praktischen Auswertung der Gleichung (183a) besteht darin, daß man als Maß der Dampfdichte N die Helligkeit in verschiedenen Tiefen unterhalb der Perle bestimmt. Diese

st, von kleinsten Helligkeiten abgesehen, proportional der Quadrat-vurzel aus der jeweiligen Dampfdichte N. Ermittelt man die Hellig-keit i_1 und i_2 in zwei senkrecht zur x-Achse durch den Dampfraum ge-egten Blickschnitten S_1 und S_2, deren Abstand von der Perlenmitte nit s_1 und s_2 bezeichnet sei, so erhält man folgenden (wenig einfachen) Zusammenhang

$$\frac{i_1^2}{i_2^2}\sqrt{\frac{a^2-s_2^2}{a^2-s_1^2}}=\left[e^{k_1}+4\,e^{l_1}+e^{m_1}\right]:\left[e^{k_2}+4\,e^{l_2}+e^{m_2}\right] \tag{183c}$$

worin
$$k_1=\frac{v_0}{D}\left(\frac{3}{2}R\lg s_1-s_1+\frac{1}{4}\frac{R^3}{s_1^2}\right)$$

$$l_1=\frac{v_0}{D}\left(\frac{3}{2}R\lg\frac{\sqrt{a^2+3s_1^2}}{2}-\frac{1}{2}\sqrt{a^2+3s_1^2}+\frac{R^3}{a^2+3s_1^2}\right)$$

$$m_1=\frac{v_0}{D}\left(\frac{3}{2}R\lg a-a+\frac{1}{4}\frac{R^3}{a^2}\right)$$

und die mit dem Index 2 versehenen Größen sich von den eben angegebenen nur dadurch unterscheiden, daß überall s_2 an die Stelle des s_1 tritt.

184. Die zur Helligkeitsmessung benutzte Versuchsanordnung ist, von oben gesehen, schematisch durch Fig. 53[1]) dargestellt. Fl ist die Flamme mit der an feinem Platindraht eingeführten Perle P, die mit Hilfe einer Mikrometerschraube F S vertikal verschoben werden kann. Zur Beobachtung dienen zwei horizontale Mikroskope, von denen das eine M_1 die exakte Ortsbestimmung ermöglicht, während das andere M_2

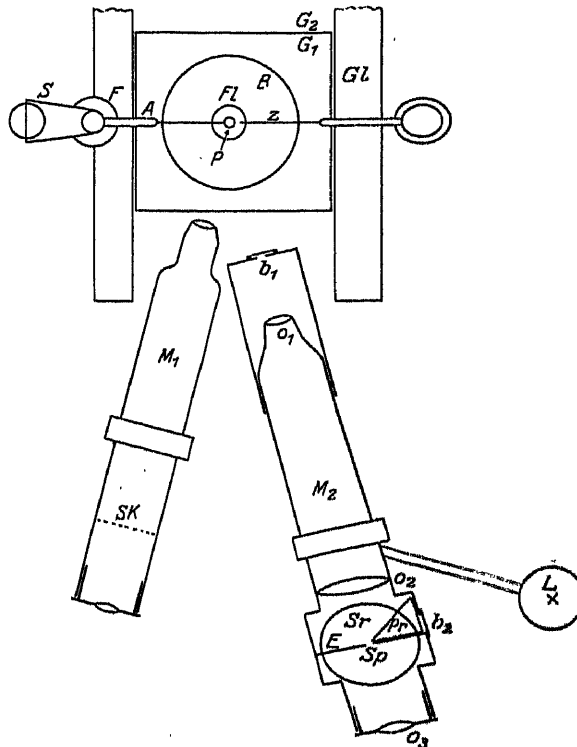



Fig. 53. Mikrophotometrische Anordnung zur Messung der Dichteverteilung des Metalldampfes unter einer Salzperle.

[1]) A. Becker, Heidelb. Akad. A. 7. 1911.

als Mikrophotometer ausgebildet ist. Das Licht eines eingestellten Blickschnittes gelangt durch eine Blende b_1 zur Objektivlinse o_1 und wird von dieser und der Linse o_2 auf der Ebene E konzentriert. In dieser befindet sich ein scharfer Spalt Sp, der genau abgegrenzte Teile des Lichtes für die Messung aussondert. Der Spalt wird durch die Lupe o_3 anvisiert. Als Vergleichslicht dient das Licht einer kleinen Glühlampe L, das durch die Öffnung b_2 in die Röhre eintritt und durch das total-

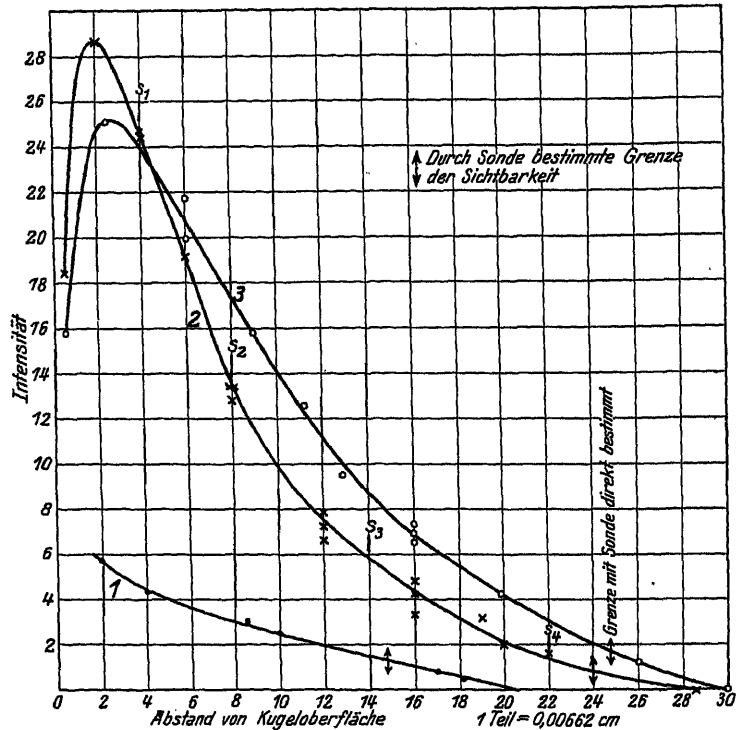



Fig. 54. Intensitätsverteilung im Diffusionsbereich verschiedener Natriumperlen.

reflektierende Prisma Pr, das die eine Spalthälfte bedeckt, ins Auge gesandt wird. Die beiden Blenden b_1 und b_2 sind jeweils mit einem geeigneten Farbfilter bedeckt. Zur Intensitätsmessung wird jeweils der Glühlampenstrom solange variiert, bis beide Gesichtshälften gleich hell erscheinen, und die Anordnung dann mit einem absoluten Photometer geeicht.

185. Den auf diesem Wege für Natrium festgestellten Intensitätsverlauf mit dem Abstand von der Perlenoberfläche zeigen die Kurven der Fig. 54 für drei Glasperlen, deren Radius beigeschrieben ist. Wie

man auch bei direkter Beobachtung wahrnimmt, sind die hellen Perlen infolge Kühlung der Flamme in ihrer unmittelbaren Umgebung von einer sehr kleinen Zone relativ geringer Helligkeit umgeben. Zur D-Bestimmung sind naturgemäß Blickschnitte in größerem Abstand von der Perle zu wählen. Die für die Berechnung benutzten Stellen sind als s-Stellen bezeichnet.

Die Auswertung liefert für Natriumdampf im Mittel aus Werten, die zwischen 0.8 und 1.07 liegen, $D = 0,9$ cm²/sek bei einer mittleren Flammentemperatur von 1100° C.

186. Nach der gleichen Methode und mit der gleichen Versuchsanordnung sind später außer Natrium noch mehrere andere Metalle in der homogeneren Flamme des Rostbrenners untersucht worden[1]. Die Ergebnisse (für 1700° C) sind teilweise in Tab. 28 mit einigen unter verschiedenen Annahmen über den Zustand der Metallatome nach (182a) berechneten Werten von D zusammengestellt[2].

Tabelle 28.
Diffusionskoeffizienten in der Leuchtgasflamme. 1700° C.

Metall	D beobachtet cm²/sek	D berechnet für				
		freie Metallatome	Metallatome mit Anlagerung von 1 Flammenmolekül	2 Flammenmolekülen	3 Flammenmolekülen	Metalloxyd
Li	1,3	11,4	3,7	1,6	1,05	2,1
Na	1,2	3,8	2,1	1,1	0,8	0,86
Tl	0,8	0,6	0,4			0,12
Sr	1,0	1,04	0,8			0,82

Wenn auch die Diffusionsmessungen mit großen Schwierigkeiten verknüpft und deshalb nicht allzu genau sind, so lassen sie doch folgendes erkennen:

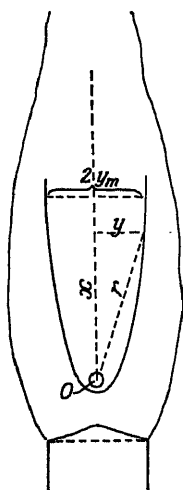
Die leuchtenden Teilchen in der Flamme sind im allgemeinen nicht dauernd freie Metallatome, sondern es sind (offenbar zeitweilige) Anlagerungen oder chemische Bindungen anzunehmen, die aber stets nur der Aufnahme von wenigen Molekülen entsprechen. Beim Thallium macht sich überwiegend der freie Atomzustand geltend. Daß auch für Strontium sehr nahe der errechnete Wert beobachtet wird, darf als eine Sicherstellung der Meßmethode aufgefaßt werden. Denn da geringe Anlagerungen oder Oxydbildung die Masse dieser schweren Atome

[1]) R. Weiss, vgl. P. Lenard, Heidelb. Akad. A. 17, 40. 1914.

[2]) Nach P. Lenard, a. a. O.

nur unwesentlich verändern, so ist das für alle wahrscheinlichen Fälle zu erwartende Ergebnis gut vorausberechenbar. Bei Lithium deutet der gefundene relativ geringe Diffusionskoeffizient besonders häufige Zusammenlagerungen an. Bemerkenswert ist, daß gerade Li auch als elektrolytisches Ion die meiste Anlagerung zeigt[1]).

187. Ein anderes, später mehrfach zur Anwendung gekommenes Meßverfahren[2]) besteht darin, daß der Diffusionskoeffizient D aus der sichtbaren Gestalt des von der Salzperle aufsteigenden leuchtenden Dampfstreifens hergeleitet wird. Wird der Mittelpunkt der Perle, wie oben, zum Koordinatenanfangspunkt gewählt und die positive x-Achse in die Richtung der Flammenströmung gelegt (Fig. 55), so findet man aus der Differentialgleichung der Diffusion für die Dampfdichte N an einer durch die Koordinate x und den Fahrstrahl r definierten Flammenstelle in einigem Abstand von der Perle den Ausdruck

Fig. 55. Der leuchtende Dampfstreifen einer Salzperle in der Flamme.

$$N = \frac{q}{4\pi D \cdot r} \cdot e^{\frac{v}{2D}(x-r)} \tag{187a}$$

wo q die in der Zeiteinheit verdampfende Salzmenge darstellt.

Greift man zwei Orte gleicher Dampfkonzentration mit den Bestimmungsstücken x_1, r_1 und x_2, r_2 heraus, so liefert die zweimalige Anwendung der gegebenen Gleichung

$$D = v\,\frac{x_2 - x_1 - r_1 + r_2}{2 \lg \frac{r_2}{r_1}} \tag{187b}$$

Betrachtet man eine Fläche gleicher Dampfkonzentration, die eine Rotationsfläche mit der Achse x sein wird, so gilt für sie $\frac{\partial N}{\partial r} = 0$, und man findet aus (187a)

$$D = \frac{r \cdot v}{2}\left(\frac{dx}{dr} - 1\right). \tag{187c}$$

Als Orte gleicher Dampfkonzentration können solche gewählt werden, die an der Sichtbarkeitsgrenze des Dampfstreifens liegen. Greift man

---

1) Vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. **61**, 725. 1920.

2) H. A. Wilson, Phil. Mag. (6) **24**, 118. 1912; vgl. auch A. Becker, Phil. Mag. (6) **24**, 707. 1912.

die Stelle größter Breite des Streifens, die durch die Bestimmungsstücke x_m und r_m (vgl. Fig. 55) festgelegt sei, heraus, so genügen diese Daten, zusammen mit der Flammengeschwindigkeit, allein zur Bestimmung von D. Für diesen Fall wird

$$D = \frac{v}{2} \frac{r_m}{x_m} (r_m - x_m). \tag{187d}$$

Wird die ganze Begrenzung des Dampfstreifens festgelegt und von Ort zu Ort der Wert $\frac{dx}{dr}$ entnommen, so kann daraus mit Hilfe von Gleichung (187c) eine Reihe von D-Werten gleichzeitig ermittelt werden.

188. Erste Bestimmungen[1]) nach dieser Methode sind durch Aufsuchen der breitesten Stelle des sichtbaren Dampfstreifens mit Hilfe feiner am Streifenrand entlang geführter Platindrähte ausgeführt worden. Die Messung der Flammengeschwindigkeit erfolgt mit der Wellenmethode (vgl. Kap. II, **64**).

Die Schwierigkeit des prinzipiell sehr einfachen Verfahrens ist im wesentlichen eine praktische. Sie liegt darin, daß das okulare Aufsuchen der Grenzen des Dampfstreifens nicht leicht durchführbar ist, daß besonders die Lage der breitesten Stelle, die ganz allmählich erreicht wird, mit nur geringer Genauigkeit zu finden ist und der Fehler in D dadurch sehr groß werden kann, weil es auf die sehr kleine Differenz $r_m - x_m$ wesentlich ankommt. Es ist auch vorausgesetzt, daß die Flamme im ganzen großen Bereich des diffundierenden Dampfes in bezug auf die chemische Zusammensetzung, Temperatur und Geschwindigkeit homogen ist, was kaum zutrifft.

Die erhaltenen Ergebnisse (die Flammentemperatur und das jeweils benutzte Salz ist nicht angegeben, die Flammengeschwindigkeit betrug 200 cm/sek) sind die folgenden:

	Li	Na	K	Rb	Cs
r_m	2,4	2,0	2,0	1,9	1,9 cm
$2\,y_m$	1,6	1,3	0,85	0,8	0,8 cm
D	14,5	11,5	4,7	4,4	4,4 cm²/sek.

Die Werte würden nur beim Lithium etwa mit den für freie Atome zu erwartenden übereinstimmen; bei den anderen Metallen sind sie erheblich größer, als freien Atomen zukäme (vgl. Tab. 28).

189. In einer neueren Untersuchung[2]) wird der Dampfstreifen in seiner ganzen Ausdehnung photographiert und D durch Ausmessung der Streifenbegrenzung mit Benutzung der oben erwähnten

[1]) H. A. Wilson, Phil. Mag. (6) **24**. 118. 1912.
[2]) G. E. Davis, Phys. Rev. (2) **24**, 383. 1924.

Formel (187c) bestimmt. Auch hier hängt alles von der genauen Bestimmung des Anstieges der Streifenbreite ab. Als Brenner wird der Rostbrenner benutzt. Die optisch gemessene Temperatur wird zu 1436° C angegeben. Die Messung der Flammengeschwindigkeit erfolgt mit Hilfe stoßweise eingeführter Salzwolken (vgl. Kap. II **67**).

Die Beobachtungen zeigen, daß der Wert $\frac{dx}{dr}$ mit wachsendem r stärker abnimmt, als konstantem D entspräche. Trotzdem wird D stets als Mittelwert aus einer Reihe von $\frac{dx}{dr}$ berechnet.

Die erhaltenen Ergebnisse mit den durchschnittlichen Abweichungen der Einzelwerte, aus denen sie gewonnen sind, und die selbst Mittelwerte aus einer Reihe von $\frac{dx}{dr}$ sind, sind die folgenden:

Salz:	LiCl	Li_2SO_4	NaCl	Na_2SO_4	K_2SO_4	Rb_2SO_4	Cs_2SO_4
D	12,4	9,7]	19,0	16,4	11,1	11,7	8,4 cm²/sek
Abweichg.	$\pm$2,2	1,6	2,1	2,3	2,8	0,8	0,5

Es scheint hier eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Säurerest des benutzten Salzes angezeigt, die vielleicht nur Folge verschiedener Absolutkonzentration im Dampfstreifen ist. Die Werte sind meist noch viel höher als diejenigen der vorhergehenden Untersuchung, und es fällt besonders auf, daß Li kaum stärker diffundieren sollte als die viel schwereren Alkalimetalle.

190. Es kann schließlich eine Untersuchung[1]) erwähnt werden, die den Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Formel (187b) aus der Aufsuchung zweier Orte gleicher Dampfkonzentration zu bestimmen sucht. Diese Orte werden nicht auf optischem Wege festgestellt, sondern der Beobachter glaubt diejenigen Orte der Flamme, an welchen ein dünner, verschiebbarer Platindraht als Kathode gegenüber einer festgehaltenen Anode den gleichen Strom liefert, als Orte gleicher Dampfkonzentration betrachten zu können. Dem ist indes nicht beizustimmen, da Temperaturverschiedenheiten, Änderungen der Eigenspannung der Elektroden u. a. erheblich mitwirken können. Als Ergebnisse werden für Kalium D = 5,8 und für Natrium D = 13 angegeben.

Man erkennt, daß die Übereinstimmung selbst unter den nach der prinzipiell gleichen Methode gewonnenen Resultaten eine sehr geringe ist. Da in diesem Fall die Absolutwerte meist viel größer gefunden sind, als man sie für freie Atome der betreffenden Metalle erwarten kann, so müssen diese Werte von vornherein als unwahrscheinlich angesehen werden.

[1]) F. J. Symon, Proc. Roy. Soc. Edinb. **46**, 15. 1925.

Sechstes Kapitel.

Theoretische Zusammenfassung der gegenwärtigen Flammenkenntnis.

Es seien hier die für die elektrischen Vorgänge in den Flammen maßgebenden Größen zusammengestellt, ihre Zusammenhänge, soweit sie bis jetzt bekannt sind, entwickelt und ihre Zahlenwerte mit derjenigen Annäherung angegeben, die der gegenwärtigen, in den vorausgegangenen Kapiteln verzeichneten Gesamterfahrung entspricht.

§ 1. Bezeichnungen.

191. Es bezeichne:

N die Zahl der Flammenmoleküle im cm^3,

n die Zahl der Metallatome (oder sonstigen elektronenliefernden Atome) im cm^3,

Q die Zahl der wanderungsfähigen (freien oder an zuvor neutrale Moleküle angelagerten) Elektronen im cm^3,

φ den Bruchteil der Metallatome, die frei (nicht chemisch gebunden) sind,

β die Ladungszahl, welche den Bruchteil der gleichzeitig positiv geladenen Metallatome, d. h. auch den Bruchteil der Zeit angibt, in welcher ein einzelnes Metallatom durchschnittlich elektrisch geladen ist,

q die Emissivitätskonstante der Metallatome, welche angibt, wieviel Elektronen durchschnittlich bei einem einzigen Zusammentreffen des Metallatoms mit einem Energieüberträger frei werden,

α den Wiedervereinigungs(Rekombinations)koeffizienten für positive Metallatome und wanderungsfähige Elektronen (cm^3/sek),

r den für α mitbestimmenden Faktor, welcher die Zahl der Wiedervereinigungen (Neutralisationen) für je ein Zusammentreffen eines positiven Metallatoms mit einem Elektron angibt,

c die Einheitsstoßzahl der Metallatome, d. i. die sekundliche Zahl der Zusammentreffen eines einzelnen Metallatoms mit einem anderen Molekül, dividiert durch die Zahl aller Moleküle im cm^3 (cm^3/sek),

m die Masse, e die Ladung des Elektrons,

w bzw. w_{-} die wirkliche Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen in $\frac{cm/sek}{Volt/cm}$ (vgl. Kap. IV, **164**),

w_+ die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit der intermittierend geladenen Metallatome in der Flamme,

w_+^0 die Wanderungsgeschwindigkeit dauernd positiv geladener Träger in der Flamme,

v die Flammengeschwindigkeit (cm/sek).

§ 2. Emission und Neutralisation der Elektronen.

a) Kinetische Betrachtung.

192. Zur Auslösung von Elektronen in der Flamme, worauf deren ganzes elektrisches Verhalten beruht, bedarf es der Aufnahme einer gewissen Energie seitens des emittierenden Zentrums, die ein Äquivalent des Arbeitsbetrages ist, welchen die Ablösung des Elektrons erfordert (Ablösungsarbeit, Trägerbildungsspannung). In metalldampfhaltigen Flammen sind es ihrer relativ geringen Trägerbildungsspannung wegen (Tab. 29) überwiegend die freien (chemisch ungebundenen, neutralen) Metallatome, die als Emissionszentren in Betracht kommen. Die erforderliche Energie erhalten sie, wie die Erfahrung zeigt, (vgl. Kap. I, § 5) weit überwiegend aus der kinetischen Energie der mit ihnen zusammentreffenden Flammenmoleküle. Die außerdem mögliche Aufnahme von Energie in Form von Strahlung, worauf früher von einer Seite[1]) besonderes Gewicht gelegt worden ist, tritt offenbar stark zurück. Dies darf daraus geschlossen werden, daß die Flammenvorgänge, wie das Folgende zeigt, auch ohne deren besondere Berücksichtigung kinetisch deutbar sind (vgl. auch **b**) und daß versuchte direkte Nachweise[2]) von lichtelektrischer Wirkung in der Flamme bis jetzt negativ ausgefallen sind, während allerdings eine Steigerung der Lichtemission durch Bestrahlung von außen beobachtbar geworden ist[3]).

Tabelle 29.

Trägerbildungsspannung V_0 (berechnet aus den Spektralserien).

Metall	Li	Na	K	Rb	Cs	Sr	Tl
V_0 Volt	5,3	5,1	4,3	4,1	3,9	5,7	6,1

[1]) E. MARX, Ann. d. Phys. 50, 521. 1916; vgl. auch A. BECKER, „Flammenleitung" in Graetz' Handbuch 3, 508. 1920.

[2]) E. MARX, Ann. d. Phys. 2, 785. 1900; P. LENARD, Elektrot. ZS. 1916, Heft 41, zweite Fußnote.

[3]) E. L. NICHOLS und H. W. HOWES, Phys. Rev. (2) 22, 425. 1923; 23, 472. 1924.

193. Bezeichnet Z_e die Zahl der Elektronenemissionen in der Zeit- und Raumeinheit der Flamme, so kann nach Vorstehendem gesetzt werden[1])

$$Z_e = c \cdot \varphi\, n\,(1 - \beta) \cdot N \cdot q,$$

d. h. Z_e ist gleich der mit Elektronenbefreiung verbundenen Zusammentreffen zwischen freien, neutralen Metallatomen $\varphi \cdot n\,(1 - \beta)$ und Flammenmolekülen N.

Im neutralen Teil der Flamme, auf den sich alle folgenden Betrachtungen beziehen, ist die Zahl der wanderungsfähigen Elektronen gleich der Zahl positiv geladener Metallatome, also

$$Q = n \cdot \beta.$$

Ist Z_n die Zahl der Neutralisationen (Wiedervereinigungen von geladenen Metallatomen mit wanderungsfähigen Elektronen), so ist unter Berücksichtigung der genannten Gleichheit

$$Z_n = \alpha \cdot n^2 \beta^2.$$

Im stationären Zustand ist $Z_e = Z_n$, daher

$$c\, \varphi\, (1 - \beta)\, N\, q = \alpha \cdot n\, \beta^2,$$

woraus

$$\text{(193a)} \qquad \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta}} = \sqrt{\frac{c\,\varphi\, q\, N}{\alpha n}} \text{ oder genähert } \beta = \sqrt{\frac{c\,\varphi\, q\, N}{\alpha n}},$$

falls β klein gegen 1 ist, was meist zutrifft (vgl. § 3, Tab. 30).

194. Dauer der Zustände. — Die mittlere Dauer des ununterbrochen wanderungsfähigen Zustandes eines Elektrons, zugleich auch die mittlere Dauer des positiv geladenen Zustandes eines aktiven Atoms, findet sich nach obigem zu

$$\Delta_w = \frac{1}{\alpha \cdot \beta n}$$

und die mittlere Dauer des neutralisierten Zustandes, ebenfalls gleichmäßig für die Elektronen und für die aktiven Atome geltend, zu

$$\Delta_n = \frac{\Delta_w}{\beta} = \frac{1}{\alpha\, \beta^2 n} = \frac{1}{c\, \varphi\, q\, N}.$$

Die mittlere Zahl P der Wechsel[2]) zwischen freiem und absorbiertem Zustand eines Elektrons innerhalb einer einzelnen seiner Wanderungsfähigen Perioden ist schließlich

$$P = \frac{\Delta_w}{(\tau_\varrho + \tau_\xi)},$$

[1]) P. Lenard, Ann. d. Phys. 85, 734. 1928.
[2]) P. Lenard, Heidelb. Akad. A. 17, 15. 1914.

wo der Nenner eine Summe zweier Zeiten enthält, die an früherer Stelle (Kap. IV § 1) angegeben worden sind. Wie schon hervorgehoben, machen es die Beobachtungen wahrscheinlich, daß der angelagerte Zustand des Elektrons an ursprünglich neutrale Moleküle ein seltener ist und daß überwiegend eine Bewegung des Elektrons im freien Zustand unter vielfachen Reflexionen an den Flammenmolekülen anzunehmen ist[1]). Auf diese Reflexion darf unmittelbar aus der sehr starken, im vorhergehenden Kapitel besprochenen Diffusion der Elektronen geschlossen werden, die als deren Folge anzusehen ist. Man darf deshalb auch bei den Elektronen der Flammen überhaupt nicht mit den ziemlich scharf begrenzten Wanderungsbahnen rechnen, welche bei größeren Trägern gefunden werden und beispielsweise in Fig. 49 angenommen und dort näher verfolgt worden sind.

195. Das elektrische Verhalten der Flamme ist, wie das Obige zeigt, wesentlich durch die Ladungszahl β bestimmt. Ihre Ermittlung aus dem erhaltenen Wurzelausdruck (193a) würde mit vier Unbekannten (c, φ, q, α) zu rechnen haben. Was man über diese von vornherein aussagen kann, ist das folgende:

Die Einheitsstoßzahl c hängt von der linearen Größe und der Masse der stoßenden Teilchen ab und wächst proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur. Sie hat für alle Alkalimetalle in der Bunsenflamme angenähert den gleichen Wert, der für 2000° abs. $c = 8 \cdot 10^{-10}$ cm³/sek gesetzt werden kann[2]).

Von der Größe φ ist wohl anzunehmen, daß sie bei leicht flüchtigen Salzen und der hohen Temperatur der Flamme nicht weit von der Einheit liegen und mit wachsender Temperatur sich ihr weiter nähern wird (vgl. den folgenden Abschnitt **b**).

Über den Rekombinationskoeffizienten α ist aus direkten Messungen bis jetzt nichts bekannt. Die Versuche, namentlich den Zusammenhang mit der Temperatur festzustellen, sind erst bis auf 250° C gekommen[3]). Aus dem Zusammenhang $\alpha = 4\pi e w_{-} \cdot \mathfrak{x}$, der sich unter Vernachlässigung der gegen w_{-} kleinen Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Träger ergibt, kann mit dem etwa zutreffenden Wert $w_{-} = 40000 \dfrac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$ (vgl. **174**a und **203**) $\alpha = 0{,}07 \cdot \mathfrak{x}$ cm³/sek berechnet werden, worin $\mathfrak{x}$ seiner Bedeutung nach kleiner als 1, aber

---

[1]) P. LENARD, Heidelb. Akad. A. **17**, 20. 1914; vgl. auch P. LENARD und A. BECKER, „Kathodenstrahlen" in Wiens Handbuch **14**, 386. 1927.

[2]) P. LENARD, Heidelb. Akad. A. **17**, 10. 1914.

[3]) J. SCHEMEL, Diss. Heidelberg 1927; Ann. d. Phys. **85**, 137. 1928.

ahrscheinlich nicht sehr viel kleiner, aber Funktion der Temperatur ein wird.

Der größte Einfluß der Temperatur und der Art des Metalls macht ich jedenfalls in der Emissivitätskonstanten q geltend. Hierüber ann auf dem Wege kinetischer Betrachtung noch näheres festgestellt erden.

196. Die Abhängigkeit der Emissivitätskonstanten von emperatur und Metall wird im einzelnen erkennbar, wenn man ich vergegenwärtigt, daß von allen Zusammentreffen eines Metalltoms mit Flammenmolekülen nur diejenigen überhaupt elektronenefreiend wirken können, deren kinetische Energie mindestens gleich er Trägerbildungsspannung (beide in gleichem Maß gemessen) des etreffenden Atoms ist[1]). Man erkennt, daß infolgedessen eine große ahl von Stößen von vornherein unwirksam bleiben muß und daß ndererseits mit wachsender Temperatur die Zahl der wirksamen Stöße egen der Steigerung aller Molekularenergien rasch zunehmen muß. Es ist dabei nicht notwendig zu unterscheiden, ob die erforderliche nergie vom Flammenmolekül oder vom emittierenden Metallatom elbst kommt. Es besteht offenbar die Möglichkeit, was namentlich us Kanalstrahluntersuchungen zu folgern ist, daß die zur Auslösung es Elektrons aus einem Metallatom nötige Energie der kinetischen nergie dieses Atoms entstammt, indem sie offenbar beim Zusammentoß desselben mit einem anderen Molekül erst von diesem aufgenommen nd dann sofort wieder geeignet zurückgegeben wird.

Ein Urteil über den Absolutwert von q bei der Temperatur der Bunsenlamme kann aus (193a) mit Hilfe der oben genannten Werte für c und α ewonnen werden. Es ergibt sich

$$\sqrt{\frac{\varphi q}{\mathfrak{r}}} = 0{,}52\cdot 10^{-5}\sqrt{n}\cdot\beta.$$

etzt man hier beispielsweise für die Natriumflamme $\beta = 0{,}004$ für $n = 10^{11}$, wie dies in der Tab. 30 auf Grund der Messungen an Flammentreifen angegeben ist, so wird

$$\sqrt{\frac{\varphi q}{\mathfrak{r}}} = 0{,}006.$$

a φ für diesen Überschlag nahe 1 gesetzt werden kann, so wird also $q = 0{,}000036\cdot\mathfrak{r}$. Da $\mathfrak{r}$ ein echter Bruch ist, so besagt dies, daß größenrdnungsweise jeder 100000ste Zusammenstoß eines Flammenmoleküles nit einem Natriumatom in der Bunsenflamme zum Entweichen eines

[1]) A. Becker, Phys. ZS. 27, 745. 1926.

Elektrons führt, daß also offenbar unter allen stoßenden Molekülen bei der betreffenden Temperatur nur äußerst selten sich eines findet, dessen Energie zur Elektronenbefreiung ausreicht.

Mißt man die nach dem Maxwellschen Gesetz verteilten Molekulargeschwindigkeiten eines Gases im Voltmaß, d. h. durch diejenige Spannungsdifferenz in Volt, welche ein Molekül von der Ruhe aus durchlaufen müßte, um seine augenblickliche Lineargeschwindigkeit gerade zu erlangen, so findet sich der Bruchteil aller vorhandenen Moleküle, welcher der für die Elektronenbefreiung erforderlichen, oben genannten Bedingung genügt, zu

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{\overline{V}_0}^{\infty}\sqrt{\overline{V}_0}\cdot e^{-\frac{\overline{V}_0}{2}}\cdot d\,\overline{V}_0 = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{\overline{V}_0}{2}}\cdot e^{-\frac{\overline{V}_0}{2}} - \Phi\left(\sqrt{\frac{\overline{V}_0}{2}}\right).$$

Hierin ist $\overline{V}_0 = \frac{V_0}{V_w}$ das Verhältnis der Trägerbildungsspannung V_0 zur wahrscheinlichsten Voltgeschwindigkeit $V_w = 0{,}86\cdot 10^{-4}\cdot\Theta$ des Gases bei der absoluten Temperatur Θ und Φ das Fehlerintegral für das betreffende Argument. Man erhält hieraus

$$q = \text{const.}\,\frac{V_0 + 1{,}7\cdot 10^{-4}\cdot\Theta}{\Theta}\cdot e^{-\frac{V_0}{1{,}7\cdot 10^{-4}\cdot\Theta}}, \tag{196a}$$

wenn angenommen ist, daß die „Wirksamkeit" aller hier berücksichtigten Stöße gleich groß sei.

Es ist zwar der Absolutwert von q hieraus nicht zu entnehmen. Der erhaltene Ausdruck zeigt aber in qualitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung die infolge relativ hohen V_0-Wertes der Flammenmoleküle geringe Elektronenbefreiung in „reinen" Flammen, die starke Steigerung der Trägerbildung durch Einführen eines Metalldampfes mit geringerem V_0-Wert, die mit zunehmendem Atomgewicht des Alkalimetalles infolge abnehmender Trägerbildungsspannung (Tab. 29) ansteigende Emissivität und schließlich die starke Temperaturabhängigkeit der Flammenleitung.

b) Thermodynamische Betrachtung.

197. Vom thermodynamischen Standpunkt aus kann die Elektronenabgabe seitens der Metallatome A als eine Dissoziation in positiv geladene Atome A_+ und Elektronen e aufgefaßt werden[1]). Der elektrische Zustand in der Flamme erscheint in diesem, dem Vorstehenden nicht

[1]) M. N. Saha, Phil. Mag. (6) 40, 472. 1920; ZS. f. Phys. 6, 40. 1921; A. A. Noyes und H. A. Wilson, Astrophys. Journ. 57, 20. 1923.

widersprechenden Bilde als ein in der Flamme wohl rasch eintretender Gleichgewichtszustand eines nach dem Schema

$$A + V_0 \rightleftarrows A_+ + e \tag{197 a}$$

$$p_m \qquad\qquad p_+ \quad p_-$$

verlaufenden Vorganges, wo V_0 den Sinn der Dissoziationswärme hat, die, bezogen auf 1 g Mol und in Kalorien ausgedrückt, aus der Trägerbildungsspannung mit Hilfe der leicht verständlichen Beziehung

$$V_0 \text{ cal/g Mol} = V_0^{\text{Volt}} \frac{9650 \cdot 10^8}{4{,}19 \cdot 10^7} = 2{,}30 \cdot 10^4 \cdot V_0^{\text{Volt}} \tag{197b}$$

hervorgeht.

Sind die beigeschriebenen p_m, p_+, p_- die Partialdrucke der betreffenden als einatomige Gase aufzufassenden Substanzen im Gleichgewicht, so ist nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{p_+ \cdot p_-}{p_m} = \frac{\delta^2}{1 - \delta} \cdot p\,, \tag{197c}$$

wenn p den Ausgangsdruck des Metalls vor der Dissoziation und δ den Dissoziationsgrad bezeichnet, d. h. den Bruchteil $\frac{p_-}{p} = \frac{p_+}{p}$ aller ursprünglich vorhandenen Metallatome, die gleichzeitig Elektronen abgegeben haben, also positiv geladen sind. Man erkennt, daß der Dissoziationsgrad $\delta = \frac{\beta}{\varphi}$ der Bezeichnunsgweise des vorhergehenden Abschnittes a) ist.

198. Zur Bestimmung der Größe δ dient die Gleichgewichtsgleichung (Reaktionsisobare)

$$\log K = -\frac{V_0}{4{,}57 \cdot \Theta} + \frac{\Sigma C_p}{R} \log \Theta + \Sigma C \tag{198a}$$

in dekadischen Logarithmen. In ihr ist V_0 nach (197b) einzusetzen, R ist die auf 1 g Mol bezogene Gaskonstante, ΣC_p die algebraische Summe über die Atomwärmen und ΣC die algebraische Summe über die chemischen Konstanten der beteiligten Stoffe (die beiden Seiten mit entgegengesetztem Vorzeichen versehen).

Da sowohl die C_p wie die C für die neutralen und die positiv geladenen Metallatome einander gleich sind und in der Summe mit entgegengesetztem Zeichen eingehen, so sind in der Gleichung nur die dem

Elektron zukommenden Werte, bezogen auf das g Mol, einzusetzen. Mit Hilfe der allgemeinen Beziehung[1])

$$C = -1{,}602 + 1{,}5 \log M \tag{198b}$$

in welcher M das Molekulargewicht ist, ergibt sich für das Elektronengas (mit $M = 5{,}5 \cdot 10^{-5}$) $C = -6{,}5$; außerdem ist $C_p = \frac{5}{2}$. Die Gleichung (198a) wird demnach

$$\log K = \log \frac{\delta^2}{1-\delta}\, p = -\frac{V_0}{4{,}57 \cdot \Theta} + 2{,}5 \log \Theta - 6{,}5. \tag{198c}$$

Man erkennt die formale Ähnlichkeit dieses Ausdruckes mit dem oben durch kinetische Betrachtung für q hergeleiteten (196a). Diese Ähnlichkeit ist zu erwarten, da K in Näherung β und dieses q proportional ist. Da es sich nur um Proportionalität und nicht um Gleichheit handelt, und außerdem hier das Gleichgewicht, dort die einmalige Elektronenerzeugung beschrieben wird, so kommt naturgemäß keine numerische Gleichheit der einzelnen Glieder in Betracht.

199. Der erhaltene Ausdruck ermöglicht die vollständige strenge Berechnung der Gleichgewichtskonstanten für alle Versuchsfälle, in denen V_0 und Θ bekannt ist. Um aus ihr den Dissoziationsgrad δ und damit β/φ zu bekommen, muß der Partialdruck p des Metalldampfes vor seiner Dissoziation bekannt sein. Es ist nun $p = \varphi \cdot p^n$, wenn p_n derjenige Dampfdruck ist, der sich im Falle vollständiger Dissoziation des eingestäubten Salzes ergäbe und der aus der Metallkonzentration n der Flamme berechenbar ist, nämlich

$$p_n = \frac{n}{N} = \frac{n}{N_0}\frac{\Theta}{273} = \frac{n}{2{,}71 \cdot 10^{19}} \cdot \frac{\Theta}{373} = 1{,}35 \cdot 10^{-22} \cdot n \cdot \Theta. \tag{198d}$$

Aus ihm wäre p, wie man sieht, nur nach Kenntnis von φ zu entnehmen. Da φ der Dissoziationsgrad des Metallsalzes bzw. sonstiger auftretender Metallverbindungen in der Flamme ist, so könnte man versuchen, dessen Kenntnis ebenfalls mit Hilfe der Reaktionsisobare (198a) zu gewinnen, in welche die Konstanten der betreffenden Reaktionsteilnehmer einzusetzen wären. Für die Alkalimetallsalze beispielsweise sind nun zwar die Dissoziationswärmen bzw. Bildungswärmen bekannt[2]), und die chemischen Konstanten sind nach (198b) berechenbar; es fehlt aber die Kenntnis der spezifischen Wärmen der Salze im Dampfzustand. Es fehlt außerdem die Kenntnis aller tatsächlich eintretenden Reaktionen. Um trotzdem in der genannten Richtung weiter zu kommen, ist von

---

[1]) Nach H. Tetrode, Ann. d. Phys. **38**, 434. 1912; O. Sackur, Ann. d. Phys. **40**, 47. 1913.

[2]) H. v. Wartenberg und M. Schulz, ZS. f. Elektrochem. **27**, 573. 1921.

einer Seite[1]) der Versuch gemacht worden, durch Hinzunahme einer durch die Erfahrung nahegelegten Zusatzbedingung, daß $\beta \cdot \varphi$ proportional sei der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht des Metalls, die Schwierigkeit zu beseitigen. Es ist kein Zweifel, daß auf diese Weise nur die eine Unsicherheit durch eine andere ersetzt wird, ganz abgesehen davon, daß in die theoretische Betrachtung Aussagen eingeführt werden, die, falls sie sichere Tatsachen betreffen, umgekehrt aus ihren Grundlagen sich ergeben sollten.

Im gegenwärtigen werde demgegenüber so vorgegangen, daß in die Gleichgewichtskonstante der experimentell bestimmbare Druck p_n eingeführt wird. Dann wird

$$K = \frac{\delta^2}{1-\delta} \cdot \varphi \cdot p_n ,$$

und man kann, wenigstens für alle Fälle, in denen δ klein gegen 1 ist, was meist zutrifft, aus K ohne weiteres die Unbekannte $\beta \cdot \sqrt{\varphi}$ berechnen und die erhaltenen Werte mit auf anderem Wege ermittelten Werten von β vergleichen, woraus dann ein Urteil über φ zu gewinnen ist. Es wird sich dabei zeigen und von anderer Seite stützen lassen, daß φ bei den in Betracht kommenden Konzentrationen von der Einheit nicht weit entfernt sein kann und daß daher, um über $\beta\sqrt{\varphi}$ auch bei größeren Werten von δ aus K etwas aussagen zu können, in guter Näherung $\sqrt{\varphi} \sim 1$ gesetzt werden darf. Die Berechtigung dieser Auffassung dürfte auch daraus hervorgehen, daß die Leitfähigkeit in Salzflammen meist nahe unabhängig vom Säureradikal des betreffenden Salzes gefunden wird (**122**).

Vom praktischen Standpunkt aus ist dieses Verfahren voll gerechtfertigt. Denn alle experimentellen Bestimmungen sind, wie die früheren Kapitel gezeigt haben, bis jetzt nur mit solchen Annäherungen durchführbar geworden, daß es für den Vergleich mit der Erfahrung sogar kaum darauf ankommt, ob in K für p einfach p_n gesetzt oder φ besonders berücksichtigt wird.

§ 3. Ladungszahl β.

200. Zu Aussagen über die Ladungszahl stehen jetzt zwei auf verschiedenen Wegen erhaltene Ausdrücke (193a) und (198c) zur Verfügung, die, wie man leicht erkennen wird, in voller gegenseitiger Übereinstimmung sind und sich trefflich ergänzen, was das thermodynamische

[1]) E. Marx, Ann. d. Phys. **76**, 762. 1925.

Verfahren berechtigt erscheinen läßt. Für kleine Werte von δ bzw. β folgt

$$\left.\begin{array}{ll} \text{aus (193a)} & \beta^2 = \frac{c\,\varphi\,q}{\alpha} \cdot \frac{N}{n} \\ \text{aus (198c) und (198d)} & \beta^2 = K\,\varphi \cdot \frac{N}{n} \end{array}\right\} \qquad (200\text{a})$$

Die Gleichgewichtskonstante K, die nach (198c) eine bekannte Funktion von Θ und V_0 ist, vereinigt danach die kinetischen Unbekannten derart in sich, daß $K = \frac{c \cdot q}{\alpha}$ ist. Über β sagen die beiden Beziehungen (übereinstimmend) folgendes aus:

a) Die Ladungszahl ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Metallkonzentration,

$$\beta \sim \frac{1}{\sqrt{n}}.$$

b) Die Ladungszahl ist direkt proportional der Quadratwurzel aus dem Druck, unter dem die Flamme brennt,

$$\beta \sim \sqrt{N}.$$

c) Die Ladungszahl nimmt mit wachsender Temperatur zu. Man erhält aus (200a) und (198c) $\beta \sim \Theta^{\frac{3}{4}} \cdot \varphi \cdot e^{\frac{-V_0}{4\,\Theta}}$. Bei allen praktisch in Betracht kommenden Temperaturen überwiegt stark die Exponentialfunktion. Es nimmt also β offenbar mit Θ nahe exponentiell zu.

d) Die Ladungszahl nimmt in der Reihe der Alkalien mit wachsendem Atomgewicht zu.

Dies folgt unmittelbar aus dem Zusammenhang von K mit V_0 in Gleichung (198c) oder aus dem soeben (unter c) angegebenen Ausdruck für β, da bei den Alkalien V_0 mit wachsendem Atomgewicht sinkt (vgl. Tab. 29) und da Verschiedenheiten von φ wieder weniger in Betracht kommen werden. Solange keine allgemeine quantitative Beziehung zwischen V_0 und dem Atomgewicht der der gleichen Gruppe zugehörigen Metalle bekannt ist, kann eine solche auch nicht für β angegeben werden. Von anderer Seite[1]) wird die Ladungszahl umgekehrt proportional mit der Wurzel aus dem Atomgewicht angegeben, wie dies aus der nicht zutreffenden Annahme folgt, daß die beobachtete Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen allgemein ihre mittlere Wanderungsgeschwindigkeit im wanderungsfähigen und abwechselnd neutralisierten Zustand sei.

[1]) E. Marx, Ann. d. Phys. 76, 762. 1925.

201. Absolutwerte von β und $\beta\varphi$. — Es ist von besonderer Bedeutung, daß die Gleichung (198c) in der genannten Annäherung Absolutwerte von $\beta\varphi$ zu berechnen gestattet. In der folgenden Tab. 30 seien die für $\Theta = 2000^0$ abs. und eine Metallkonzentration $n = 10^{11}$ 1/cm³ erhaltenen Werte für eine Reihe von Metallen verzeichnet.

Zum Vergleich können die Werte von β aus den mit Dampfstreifen kleinster Konzentration beobachteten und in Tab. 24 zusammengestellten mittleren Wanderungsgeschwindigkeiten $\bar{w}_+$ der positiven Träger I. Art entnommen werden[1]). Es ist $\bar{w}_+ = \beta\, w_+^0$, worin w_+^0, die bei dauernder Ladung der betreffenden positiven Träger zu erwartende Wanderungsgeschwindigkeit, aus der früher gegebenen Gleichung (132b) berechenbar ist. Die maßgebende Radiensumme sei dabei, entsprechend den Diffusionsbeobachtungen (Tab. 28) etwas größer eingesetzt, als dem freien Metallatom entspricht.

Tabelle 30.
Ladungszahl β und β/φ. $\Theta = 2000^0$ abs. $n = 10^{11}$ 1/cm³

Metall	Li	Na	K	Rb	Cs	Sr	Tl
$\bar{w}_+ \frac{\text{cm/sek}}{\text{cm/Volt}}$	0,07	0,09			0,44	0,04	0,10
β	0,003	0,004			0,02	0,001	0,003
β/φ	0,01	0,018	0,18	0,33	0,41	0,003	0,001

β berechnet aus $\bar{w}_+$ und w_+.
β/φ thermodynamisch berechnet aus Gleichung (198c).

Die auf den beiden gänzlich verschiedenen Wegen gewonnenen Werte von β und β/φ gehen einander im allgemeinen parallel, und es ist auch eine Übereinstimmung in der Größenordnung vorhanden. Eine bessere Übereinstimmung kann nicht erwartet werden, wenn man berücksichtigt, daß die Flammenstreifenbeobachtungen, wie früher (Kap. IV § **3b**) auseinandergesetzt, die Wanderungsgeschwindigkeit nur etwa der Größenordnung nach richtig geben, und wenn man weiter berücksichtigt, daß auch die Angaben der Konzentrationen bei diesen Beobachtungen nur angenäherte und bei den verschiedenen Metallen nicht genau die gleichen sind (vgl. Tab. 24). Es liegt außerdem die früher betrachtete Schwierigkeit vor, daß die Streifenschiefe mit wachsender Konzentration zunimmt (die versuchte Deutung siehe **149**), während sie nach Gleichung (193a) abnehmen sollte, sodaß die Umrechnung der bei

[1]) Nach P. Lenard, Ann. d. Phys. 85, 741. 1928.

einer bestimmten Konzentration beobachteten $\overline{w}_{+}$ auf eine andere, für alle Alkalimetalle gleiche Konzentration kaum durchführbar ist. Die andere Erscheinung, daß die Streifenschiefe mit abnehmender Konzentration konstant, die Wanderungsgeschwindigkeit also scheinbar von der Konzentration unabhängig wird (Existenz einer „Grenzzone"), die ebenfalls der Gl. (193a) widerspricht, ist offenbar so zu deuten, daß bei diesen kleinen Konzentrationen im wesentlichen die Elektronenkonzentration der Flamme selbst (ohne Metall) in Betracht kommt, die durch das Metall kaum verändert wird. Damit stimmt überein, daß die Elektronenkonzentrationen Q, welche man mit den erhaltenen β-Werten bei den kleinsten n-Werten der obigen Tabelle aus diesen berechnet, kaum größer gefunden werden, als wie sie für die metallfreie Flamme bekannt sind.

Der Vergleich von β mit β/φ bei Tl und Sr läßt wohl den Schluß zu, daß φ bei diesen Salzen nicht viel von der Einheit verschieden sein kann. Letzteres wird aber dann auch bei den Alkalisalzen trotz der größeren Werte von β/φ gegenüber β zutreffen, da nichts dafür spricht, daß diese beständiger seien als die Salze der erstgenannten Metalle.

Das Vorstehende zeigt, daß die auseinandergesetzten, in den Gleichungen niedergelegten Vorstellungen über die Vorgänge in der Flamme offenbar in der Hauptsache zutreffen. Über weitere Beiträge zu ihrer Bestätigung siehe das Folgende.

§ 4. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen.

202. Es ist im vorausgehenden Kap. IV ausführlich gezeigt worden, daß die Kenntnis der wahren Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen in der Flamme noch vollständig aussteht. Die Messungen beziehen sich meist auf die „vermeintliche" Wanderungsgeschwindigkeit. Es läßt sich leicht zeigen, daß bei dieser Auffassung die eigenartige Abhängigkeit der gemessenen Wanderungsgeschwindigkeit vom Atomgewicht des elektronenliefernden Metalls, die als das Quadratwurzelgesetz der Elektronenwanderung bekannt ist, gut verständlich wird.

Wie früher (**158**) gezeigt, ist

$$„w" = w \cdot \frac{v \cdot \Delta_w}{h} = w_- \cdot \frac{v}{h} \frac{1}{\alpha \beta n} \text{ (nach } \mathbf{194}).$$

Während die wahre Wanderungsgeschwindigkeit w des Elektrons unmöglich vom Metall abhängen kann, ist dies für „w" durch das Eintreten der Materialkonstanten β möglich. Man erkennt auch sofort,

daß eine solche Abhängigkeit, da α von Metall zu Metall kaum sehr verschieden sein wird, fehlen muß, wenn die vergleichenden Messungen nicht bei gleicher Metallkonzentration n, sondern bei gleicher Trägerkonzentration $\beta n = Q$ ausgeführt werden, wie dies in der Tat gezeigt worden ist (**154**).

Setzt man „w" $\sim \frac{1}{\sqrt{A}}$, so folgt daraus jedenfalls angenähert $\beta \sim \sqrt{A}$, gültig innerhalb der Metalle der gleichen Gruppe (Alkalien). Wir werden an späterer Stelle von anderer Seite her nochmals auf diese Folgerung geführt werden (**206**). Im vorhergehenden Abschnitt (§ **3**) hat sich gezeigt, daß die Ladungszahl in der Reihe der Alkalien sowohl nach den Messungen an positiven Trägern als nach der Berechnung aus der Trägerbildungsspannung in der Tat mit wachsendem Atomgewicht zunimmt. Es fand sich aber dort kein sicheres Anzeichen dafür, daß diese Zunahme mit der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht erfolge. Es würde sich dies Resultat jedenfalls nicht allgemein aus der thermodynamischen Betrachtung ergeben. Berücksichtigt man noch die Tatsache, daß das Quadratwurzelgesetz der Elektronenwanderung keineswegs allgemein beobachtet worden ist (vgl. Kap. IV § **4**) und im Hinblick auf die vorhandenen Versuchsfehler nur als unter gewissen Bedingungen vorhandene Annäherung an die Wirklichkeit aufgefaßt werden darf, so kann die Proportionalität der Ladungszahl mit der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht der Metalle der gleichen Gruppe bis jetzt nicht als feststehende Tatsache betrachtet werden.

Dasselbe gilt für die Emissivitätskonstante q, für die, da sie β^2 proportional ist, einfache Proportionalität mit dem Atomgewicht folgen würde, $q \sim A$, und für die früher der allgemeinere Ausdruck (196a) angegeben worden ist.

203. Die wahre Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen ist unzweifelhaft für die Leitfähigkeit der Flamme maßgebend; denn hier ist das Elektron nur so lange wirksam, als es sich im wanderungsfähigen Zustande befindet. Sie würde sich sofort aus der einwandfrei und mit kalten Elektroden gemessenen Leitfähigkeit berechnen lassen, wenn die zugehörige Elektronenkonzentration $Q = n\beta$ bekannt wäre. Um diese zu ermitteln, muß der Wert von β anderweitiger Kenntnis entnommen werden. Wir haben auf diesem Wege (**174a**) aus Leitfähigkeitsmessungen der Natriumflamme mit Benutzung des zugehörigen aus Tab. 30 extrapolierten β-Werts berechnet $w_{-} = 40000 \frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$, was sich von der freien Wanderungsgeschwindigkeit $w_{frei} = 46000 \frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$

(vgl. 134c) nicht wesentlich unterscheiden würde. Daraus wäre zu folgern, daß der angelagerte Zustand des Elektrons an ursprünglich neutrale Moleküle ein seltener sein müsse. Allerdings hängt dieses Resultat völlig von der (wenig großen) Genauigkeit der Kenntnis von β ab.

§ 5. Elektrizitätsleitung.

204. Wird ein elektrisches Feld an die Flamme gelegt, so wandern die vorhandenen Elektrizitätsträger in der Richtung der auf sie wirkenden elektrischen Kraft, und es muß möglich sein, den Leitvorgang aus der Zahl und den Eigenschaften der Träger quantitativ zu beschreiben. Diese Aufgabe erstreckt sich im wesentlichen auf zwei Grundfragen: die eine ist die nach der Veränderung des aus der geometrischen Anordnung der Elektroden und ihrer Spannungsdifferenz sich ergebenden Feldes durch die wandernden Elektrizitätsträger. Die andere Frage ist die nach dem Zusammenhange zwischen der Stromstärke und der Feldstärke, d. h. nach der Leitfähigkeit.

Die erste Frage ist ein allgemeines Problem der Elektrizitätsleitung durch Gase und soll hier nicht näher verfolgt werden. Soweit sie für die experimentelle Behandlung der zweiten Frage von Bedeutung ist, ist sie eingehend in den vorausgehenden praktischen Teilen der Schrift behandelt worden.

Die Frage der Leitfähigkeit ist dagegen im vorliegenden Falle besonders zu betrachten, weil ihre Untersuchung einen wichtigen Weg zum Eindringen in die Flammenvorgänge und damit zur Prüfung bzw. Ergänzung der auf den oben betrachteten anderen Wegen gewonnenen Kenntnis darstellt.

a) Elektrizitätsleitung bei reiner Volumwirkung.

α. Kinetische Betrachtung.

205. Wegen der relativ geringen Beweglichkeit der positiven Träger in den gewöhnlichen Flammen kann der Elektrizitätstransport im elektrischen Felde mit genügender Genauigkeit ausschließlich der Zahl und Beweglichkeit der Elektronen zugeschrieben werden.

Im elektrischen Felde erfolgt Elektronenverlust eines betrachteten Raumteils der Flamme außer durch Wiedervereinigung noch dadurch, daß bei etwaiger Divergenz des Feldes mehr Elektronen aus- als einwandern können. Wird die Anzahl der in dieser Weise in der Zeiteinheit durch Fortführung verschwindenden Elektronen mit Q_F' bezeichnet,

so ist in der alten Bezeichnungsweise (vgl. **193**) im stationären Gleichgewicht[1])

$$Z_e = Z_{nF} + Q'_F = \alpha \cdot n \beta_F \cdot Q_F + Q'_F ,$$

wo der Index F anzeigt, daß die betreffenden Größen sich auf die Verhältnisse im elektrischen Felde beziehen.

Die Stromdichte beim Feld F ist

$$J = e\, w \cdot F \cdot Q_F,$$

wo Q_F aus der vorausgehenden Gleichung einzusetzen ist. Wir beschränken uns hierfür auf denjenigen Ort der Flamme, in welchem dieselbe elektrisch neutral ist, d. i. die Stelle des Feldminimums (vgl. **70** u. III § 4). Hier ist $n \beta_F = Q_F$; außerdem wird $Q'_F = o$, falls die Leitfähigkeitsmessung streng an dieser Stelle vorgenommen wird, d. h. falls der Sondenabstand bei der Feldmessung kleiner bleibt als die Breite des Bereiches des Feldminimums. Dann wird

$$J = e \cdot w \cdot n \cdot \beta \cdot F \tag{205a}$$

und also die Leitfähigkeit

$$\lambda = e\, w \cdot n \beta . \tag{205b}$$

Bei reiner Volumwirkung ist die Stromstärke dem Feldminimum proportional und also die an der Stelle des Feldminimums gemessene Leitfähigkeit nur abhängig von der Zahl und Beweglichkeit der Elektronen. Die eine dieser beiden Größen kann daher aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmt werden. Davon ist oben (**203**) bereits Gebrauch gemacht worden.

206. Die Leitfähigkeit ist der Elektronenkonzentration der Flamme proportional. Bei konstanter Metallkonzentration hängt die Leitfähigkeit von der Ladungszahl β ab. Die Messungen mit mit kalten Elektroden haben gezeigt, daß innerhalb der Versuchsgenauigkeit $\lambda \sim \sqrt{n}$ ist (Quadratwurzelgesetz der Konzentration). Daraus folgt $\beta \sim \frac{1}{\sqrt{n}}$ in voller Übereinstimmung mit den Feststellungen des vorausgehenden § 3.

Aus den Messungen ergibt sich ferner Proportionalität der Leitfähigkeit mit der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht bei den hierauf untersuchten Metallen Li, Na und K. Daraus folgt $\beta \sim \sqrt{A}$, wie dies schon früher (**202**) aus gewissen Beobachtungen der Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen zu schließen war. Die Sicherheit des Ergebnisses konnte dort berechtigt in Zweifel gezogen werden. Dagegen wäre irgendein Einwand gegen die Leitfähigkeitsmessungen

[1]) Vgl. E. ZACHMANN, Ann. d. Phys. 74, 463. 1924.

nicht ersichtlich. Im Hinblick darauf, daß hier eine erhebliche Abweichung von den im übrigen, wie gezeigt, bewährten Folgerungen gewisser theoretischer Überlegungen vorliegt, ist jedenfalls die weitere experimentelle Verfolgung des Atomgewichtszusammenhanges der Leitfähigkeit nach den in der genannten Arbeit erstmalig angewandten Meßprinzipien wünschenswert.

β. Thermodynamische Betrachtung.

207. Es möge zunächst hervorgehoben werden, daß die vorausgehende Betrachtung von der Leitfähigkeit der reinen Flamme absieht. Ihre Anwendung auf die Erfahrung geschieht daher in der Weise, daß als λ derjenige Wert eingeführt wird, der sich durch Subtraktion der Leitfähigkeit der reinen Flamme von der bei den gleichen Feldverhältnissen jeweils beobachteten Leitfähigkeit der Metallflamme ergibt. Dieses Verfahren ist in allen Fällen, in denen die Leitfähigkeit der Salzflamme diejenige der reinen Flamme erheblich übersteigt, zweifellos einwandfrei. Es wird aber, nicht nur praktisch sondern auch prinzipiell, um so mehr fehlerhaft, je mehr die beiden Leitfähigkeiten sich gegenseitig nähern, d. h. je geringer die Metallkonzentration der Flamme ist. Der Grund ist der, daß der Einfluß der Flammenträger auf die Rekombination bzw. auf das thermodynamische Gleichgewicht nicht einfach durch eine Subtraktion der Einzelwirkung am Endergebnis zu beseitigen ist. Dieser Einwand gilt auch gegenüber den früheren Betrachtungen des § **2**. Es sollen daher im folgenden die Träger der reinen Flamme von vornherein berücksichtigt werden.

208. Es seien zwei elektronenliefernde Prozesse in der Flamme angenommen[1]), die sich nur dadurch voneinander unterscheiden, daß die Muttersubstanz im einen Falle das Metallatom, im anderen ein Flammenmolekül ist. Sind p_m, p_+ die Partialdrucke der neutralen und der positiv geladenen Metallatome im Gleichgewicht, p^0, p_+^0 die entsprechenden Partialdrucke für die Flammenmoleküle, und ist p_- der Partialdruck aller Elektronen im Gleichgewicht, so haben wir zwei Gleichgewichtskonstanten (vgl. **197**).

$$K_m = \frac{p_+ p_-}{p_m} \text{ und } K_0 = \frac{p_+^0 \cdot p_-}{p^0}. \tag{208a}$$

[1]) H. A. Wilson, Phil. Trans. A. **216**, 78. 1916; A. A. Noyes und H. A. Wilson, Astrophys. Journ. **57**, 20. 1923; B. T. Barnes, Phys. Rev. (2) **23**, 178. 1924; J. A. J. Bennett, Phil. Mag. (7) **3**, 143. 1927; H. A. Wilson, Proc. Roy. Soc. London A. **119**, 1. 1928.

Die Leitfähigkeit λ (von Metalldampf und Flammengas) ist proportional lem Partialdruck aller im Gleichgewicht vorhandenen Elektronen wieder unter den Voraussetzungen des vorhergehenden Abschnittes a bezüglich des Flammenortes), also

$$208\text{b)} \qquad f \cdot \lambda = A x = p_- = p_+ + p_+^0$$

Ist m die Anzahl g Mol Metall in der Raumeinheit der Flamme und R die Gaskonstante für 1 g Mol, so ist der Gesamtdruck der Metallatome $p_m + p_+ = m R \cdot \Theta$. Wird hier der aus (208a) sich ergebende Wert von p_m eingesetzt, so wird

$$p_+ = \frac{m R \Theta}{1 + \frac{p_-}{K_m}}; \text{ außerdem } p_+^0 = \frac{p_0 K_0}{p_-} = \frac{p_0 K_0}{A x}, \text{ eingesetzt}$$

$$(208\text{c}) \qquad \text{in (208b) ergibt } A x = \frac{m R \Theta}{1 + \frac{A x}{K_m}} + \frac{p_0 K_0}{A x}$$

Zur Konstantenfestlegung sei $x = 1$ für $m = o$ gesetzt. Dann wird $\lambda = \lambda_0 = \frac{A}{f}$ die Leitfähigkeit der reinen Flamme, und x hat also allgemein die Bedeutung des Verhältnisses der Leitfähigkeiten der metallhaltigen und der reinen Flamme, $x = \frac{\lambda}{\lambda_0}$. Außerdem wird $p_0 K_0 = A^2$, so daß (208c) die Form annimmt

$$(208\text{d}) \qquad m = k \cdot G = \frac{x^2 - 1}{x}(b + a x)\, G$$

wo $b = \frac{A}{G R \Theta}$ und $a = \frac{A^2}{G R \Theta \cdot K_m}$ ist und G denjenigen Faktor darstellt, mit dem die Lösungskonzentration k multipliziert werden muß, um die Metallkonzentration der Flamme in g Mol/cm^3 zu erhalten.

Der erhaltene Ausdruck (208d) ist derjenige, der schon an früherer Stelle (**114**) mit der Erfahrung verglichen worden ist und sich mit ihr teilweise in guter Übereinstimmung gezeigt hat. Dabei ist allerdings zu beachten, daß es sich um Beobachtungen mit glühenden Elektroden handelt, deren Einfluß von der vorausgehenden Betrachtung ausgeschlossen ist.

Wichtig ist die Feststellung, daß der Ausdruck für den Fall größerer x-Werte, in denen die Größe b gegen a x und 1 gegen x^2 zu vernach-

lässigen ist, in das Quadratwurzelgesetz der Konzentration, $k = a x^2$, übergeht, worauf auch schon früher hingewiesen worden ist. Man ersieht hieraus, daß die Abweichung vom Quadratwurzelgesetz die Folge der einwandfreien Mitberücksichtigung der Eigenleitfähigkeit der Flamme ist. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß die Leitfähigkeit λ, auf die sich der neue Ausdruck bezieht, die Gesamtleitfähigkeit der Salzflamme ist, während die Entwickelung des vorhergehenden Abschnittes und die Feststellungen der Mehrzahl der hierhergehörigen Versuche sich auf die Leitfähigkeit des Metalldampfes selbst (ohne diejenige der reinen Flamme) beziehen.

209. Der Ausdruck (208d) ermöglicht es auch, aus Leitfähigkeitsmessungen, sofern sie überhaupt diesem Ausdruck genügen (es kommen vor allem geringe Metallkonzentrationen der Flamme in Betracht), die Gleichgewichtskonstante K_m zu ermitteln, die andererseits als Funktion der Trägerbildungsspannung und der Temperatur durch die Gleichung (198c) festgelegt ist. Diese Gleichung kann somit durch Leitfähigkeitsmessungen geprüft werden. Aus den oben verzeichneten allgemeinen Ausdrücken für a und b findet sich

$$K_m = \frac{b^2}{a} \cdot G R \Theta; \qquad (209a)$$

auf der rechten Seite stehen lauter teils von vornherein bekannte, teils experimentell feststellbare Größen. Die Genauigkeit der K_m-Bestimmung hängt hier wesentlich von der Größe b ab, die nur dann in der Gleichung (208d) Bedeutung besitzt, wenn sehr geringe Konzentrationen, kleines ax, vorliegt.

Eine solche Bestimmung ist beispielsweise durch Messung der Leitfähigkeit von Rubidiumflammen sehr geringer Konzentration (Lösungskonzentration k von $2 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-4} normal) für verschiedene Temperaturen ausgeführt worden[1]) (vgl. **126**). Die Tab. 31 zeigt die erhaltenen Werte zusammen mit den aus Gleichung (198 c) berechneten.

Tabelle 31.
Gleichgewichtskonstante und Temperatur. Rubidiumflamme.

Temperatur abs.	1920°	1870°	1720°	1670°	1570°
log K_m aus Gleichung (209a)	− 9,26	− 9,51	− 10,35	− 10,76	− 11,16
log K aus Gleichung (198c)	− 9,26	− 9,58	− 10,68	− 11,05	− 11,94

[1]) J. A. J. Bennett, Phil. Mag. (7) 3, 145. 1927.

Zu beachten ist, daß auch bei diesen Messungen glühende Elektroden benutzt worden sind.

Die Übereinstimmung der K-Werte ist namentlich bei den höheren Temperaturen sehr befriedigend. Der Gang mit der Temperatur ist nach der Rechnung aber merklich größer als nach der Beobachtung. Während K_m im betreffenden Temperaturbereich im Verhältnis $1:80$ ansteigt, ergibt die Berechnung für K einen Anstieg im Verhältnis $1:480$. Wie weit diese Unstimmigkeit auf Elektrodenmitwirkung beruht, ist nicht zu sagen. Man sollte von ihr allerdings eher eine Veränderung dieses Verhältnisses in der entgegengesetzten Richtung erwarten.

210. Ersetzt man in (205b) die Ladungszahl β durch die Gleichgewichtskonstante K, so erhält man

$$\lambda = e \cdot w \cdot \sqrt{\varphi K \cdot n N}. \tag{210a}$$

Dieser Ausdruck enthält folgende Aussagen:

a) Die Leitfähigkeit ist proportional der Quadratwurzel aus der Metallkonzentration, $\lambda \sim \sqrt{n}$, wie dies unter den der Herleitung der Formel entsprechenden Bedingungen tatsächlich beobachtet worden ist (vgl. **120**).

b) Die Leitfähigkeit ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Druck, unter dem die Flamme brennt, $\lambda \sim \frac{1}{\sqrt{p}}$. Zuverlässige Beobachtungen hierüber liegen nicht vor (vgl. Kap. III § 8).

c) Die Leitfähigkeit nimmt mit wachsender Temperatur zu gemäß dem Ausdruck $\lambda \sim \Theta^3 \cdot e^{-\frac{V_0}{2\Theta}}$. Eingehendere Messungen mit kalten Elektroden liegen zu dieser Frage noch nicht vor. Über Messungen mit heißen Elektroden und die Güte ihrer Übereinstimmung mit der Rechnung ist oben (**209**) berichtet.

d) Die Leitfähigkeit hängt mit dem Metall der Famme zuzusammen nach Maßgabe der Beziehung $\lambda \sim e^{-\frac{V_0}{4\Theta}}$, wo V_0, wie bekannt, die vom Metall abhängige Trägerbildungsspannung ist, gemessen in Kalorien für 1 g Mol. Für die Alkalimetalle würde hieraus der in Tab. 32 verzeichnete relative Gang der Leitfähigkeit (λ für Na gleich 1 gesetzt) bei 2000° abs. mit Hilfe der in Tab. 29 gegebenen Trägerbildungsspannungen sich ergeben.

Vergleicht man damit die mit kalten Elektroden beobachteten Relativwerte für die drei ersten Metalle (Tab. 17, Spalte 6 bzw. Tab. 18), so zeigt sich zwischen Li und Na gute Übereinstimmung, während K vollständig

Tabelle 32.
Leitfähigkeit der Alkalimetallflamme (berechnet nach 210 d).

Metall	Li	Na	K	Rb	Cs
λ (relativ)	0,56	1	10,0	17,6	31,5

verschieden gefunden wird. Besser ist der Anschluß der Rechenergebnisse an die Beobachtungen bei heißen Elektroden (Tab. 17); aber auch hier bleibt der beobachtete Anstieg der Leitfähigkeit mit dem Atomgewicht hinter dem berechneten zurück. Da dieselbe Abweichung auch im Temperaturgang gefunden wird (Tabelle 31), so hat es den Anschein, als ob die Exponentialfunktion die tatsächlichen Verhältnisse nicht streng wiederzugeben vermöchte. Es liegt hier noch eine erhebliche Unsicherheit vor, die der weiteren Ergründung bedarf.

211. Ermittelung der Elektronenkonzentration der freien Flamme aus Leitfähigkeitsmessungen. — Ist Q die Anzahl der Elektronen in der Raumeinheit der Flamme und N_0 Anzahl Gasmoleküle eines g Mol, so ist der Partialdruck der Elektronen

$$p_- = Q \cdot \frac{R}{N_0} \cdot \Theta.$$

Daraus wird

$$Q \cdot e = p_- \cdot N_0 \cdot e \frac{1}{R\Theta} = N_0 \cdot e \cdot \frac{A}{R\Theta} = 96500 \cdot b\ G,$$

da für die reine Flamme $x = 1$ und also $p_- = A$ wird [vgl. (208b)]; von diesem Ausdruck ist früher (**175**) Gebrauch gemacht worden.

Die Elektronenkonzentration in der Salzflamme ergibt sich einfach durch Multiplikation des obigen Ausdruckes mit $x = \frac{\lambda}{\lambda_0}$, was beobachtet werden muß.

b) Elektrizitätsleitung mit heißen Elektroden[1]).

212. Sind heiße Elektroden in der Flamme, so setzt sich die Elektronenerzeugung aus mehreren Einzelbeträgen zusammen. Außer der oben betrachteten Volumwirkung kommt eine Elektrodenwirkung in Betracht, die veranlaßt ist durch die Zusammenstöße der Metallatome der Flamme mit den Atomen des Elektrodenmetalles. Die auch ohne äußere Anregung infolge der glühelektrischen Wirkung aus den Elektroden austretenden Elektronen, die sich auch in der reinen Flamme finden, sind dabei subtrahiert zu denken.

[1]) P. Lenard, Heidelb. Akad. A. **34**, 10. 1911.

Die Elektrodenwirkung findet ausschließlich an der Kathode statt — falls die Emission der Elektronen beim Auftreffen der freien Metallatome im wesentlichen aus der Elektrodenoberfläche erfolgt — da die an der Anode erzeugten Elektronen sofort wieder durch das elektrische Feld zurückgezogen werden, so daß sie für die gesamte Ladungsabgabe an der Anode nicht in Betracht kommen. Ist die Kathode gekühlt, so fällt alle Elektrodenwirkung fort; es kommen dann die Metallatome der Flamme nicht mehr im freien, reduzierten Zustand an die Elektrode, sondern nur im chemisch gebundenen und auch in diesem nur mit der der Kühlung entsprechenden langsamen Molekularbewegung, so daß die Nähewirkung versagt.

Es ist schließlich noch mit einem dritten Elektronenbefreiungsprozeß zu rechnen, der ebenfalls nur an der Kathode seinen Sitz hat und besonders bei großen Elektrodenspannungen merklich wird. Da nämlich alle positiv geladenen Metallatome nach der Kathode wandern, so sammelt diese Metall aus der Flamme an, wie durch die Flammenreaktion leicht nachzuweisen ist, und der entstandene Belag wirkt seinerseits elektronenerzeugend.

213. Ist l der Elektrodenabstand, und wird das über der Einheitsfläche der Elektroden zwischen ihnen befindliche Flammenvolum betrachtet unter Annahme homogener Verteilung des Metalles und des Feldes in diesem Volum, so wird die in ihm in der Zeiteinheit erzeugte Elektronenzahl gesetzt werden können

$$Z_e = c n \varphi q l N + \varkappa n q' + n \cdot \gamma \cdot \omega' \tag{213a}$$

Hierin bezeichnet der

1. Summand die nach früherem bekannte reine Volumwirkung unter der Voraussetzung, daß β sehr klein sei;

2. Summand die Wirkung der die Kathode treffenden Metallatome, und zwar ist $\varkappa$ die gaskinetische Stoßzahl für 1 cm² Fläche, Sekunde und Einheit der Metallkonzentrationen n, q' ein echter Bruch von gleicher Bedeutung wie die frühere Emissivitätskonstante, jedoch mit Bezug auf die Zusammenstöße der Metallatome der Flamme mit denen der Kathode;

3. Summand die Wirkung des an der Kathode abgeschiedenen Metalles, dessen Menge der Geschwindigkeit ω' der positiven Träger im vorhandenen Feld F proportional ist.

Beseitigt werden Elektronen in gleicher Zeit aus dem gleichen Raum

$$Z_n = \alpha \cdot Q^2 \cdot l + Q \cdot \omega. \tag{213b}$$

Hierin bezeichnet der

1. Summand die durch Rekombination verschwindende Elektronenzahl, wobei gleiche Anzahl von Elektronen und pos. Trägern angenommen ist, was wegen der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit, wie bekannt, nur in einem mittleren Teile des Raumes erfüllt sein kann;

2. Summand die an die Anode abgeschiedene Elektronenzahl, wenn Q ihre Konzentration im Gleichgewicht und ω ihre Geschwindigkeit im Feld F ist.

Da im stationären Zustand $Z_e = Z_n$ sein muß, ergibt sich bei Berücksichtigung von $I = Q \cdot ew$, $\omega = w\,F$ und $\omega' = w_+ F$ die Gleichung

$$(213c) \qquad \frac{I^2}{F^2}\frac{\alpha l}{e^2 w^2} + \frac{1}{e} I = \gamma \cdot w_+ \, n F + \varkappa q' n + c \varphi q l n N.$$

Diese Gleichung hat bezüglich des Zusammenhanges von I und F ganz ähnliche Form wie eine früher (**85**) teilweise empirisch mit Bezug auf I und E aufgestellte. Diese nahe formelle Übereinstimmung mit einer durch die Erfahrung bestätigten Beziehung zeigt, daß die Hauptzüge des Verlaufes der Stromstärke mit dem elektrischen Feld durch die zugrunde gelegten Vorstellungen über den Mechanismus der Elektrizitätsleitung der Metallflammen mit heißen Elektroden und durch deren summarische Zusammenfassung in erster Annäherung offenbar richtig beschrieben werden. Wie die nähere Betrachtung zeigen wird, findet sich auch gute Übereinstimmung mit der Erfahrung bezüglich des Zusammenhanges von Stromstärke und Metallkonzentration.

214. Die Auflösung der quadratischen Gleichung liefert

$$(214a) \quad I = e \cdot w F \left\{ -\frac{w F}{2 \alpha l} + \sqrt{\frac{w^2 F^2}{4 \alpha^2 l^2} + (\varkappa q' + \gamma w_+ F + c \varphi q l N) \frac{n}{\alpha l}} \right\}.$$

Ist F im Flammeninneren klein, wie das bei den meisten, der Ermittelung der Leitfähigkeit dienenden Versuchen der Fall ist, so wird in Annäherung

$$(214b) \qquad I = e w F \cdot \sqrt{n \left(\frac{\varkappa}{\alpha l} q' + \frac{c \varphi q}{\alpha} N \right)}.$$

Es besteht in diesem Fall ebenso wie bei reiner Volumwirkung Proportionalität der Stromstärke mit der Feldstärke (Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes) und außerdem gilt das Quadratwurzelgesetz der Konzentration, wie dies in der Tat auch mit glühenden Elektroden vielfach beobachtet worden ist (vgl. Kap. III § 4).

Führt man mit Hilfe von (193a) die Ladungszahl β in den erhaltenen Ausdruck ein, so wird

$$I = e \cdot w F \sqrt{n^2 \beta^2 + \frac{\varkappa}{\alpha l} q' \cdot n}, \tag{214c}$$

worin der zweite Summand das Hinzutreten der Elektrodenwirkung beschreibt, ohne den der Ausdruck, wie man sieht, in den für die reine Volumwirkung bekannten (205a) übergeht. Die Elektrodenwirkung hat also in der gefundenen Näherung lediglich eine Vergrößerung der Leitfähigkeit zur Folge, während sie die Zusammenhänge des Stromes mit der Feldstärke und mit der Metallkonzentration nicht verändert. In welchem Maße der Zusammenhang des Stromes mit der Natur des Metalles durch die Elektrodenwirkung eine Veränderung erfährt, hängt davon ab, wie weit q′ sich ähnlich bzw. verschieden verhält gegenüber q. Eine sichere Entscheidung dieser Frage dürfte zurzeit noch kaum möglich sein.

Bei größeren Feldstärken wächst I nicht mehr proportional mit F sondern langsamer; aber ein Sättigungsstrom tritt nicht ein, es sei denn, daß $\gamma = 0$ wäre. Diese Folgerung aus der allgemeinen Gleichung (214a) entspricht ganz der Erfahrung.

Nur das bei großen Metallgehalten und großen Feldern beobachtbare starke Ansteigen des Stromes, das bereits (**79**) durch das Hinzukommen einer neuen Ursache der Elektronenerzeugung erklärt worden ist (Neubildung von Trägern durch Stoß oder Sekundärstrahlerregung seitens der beschleunigten Elektronen, evtl. auch durch Verringerung der Austrittsarbeit an den Atomen — vgl. **149** —) wird durch die vorstehenden Gleichungen ihrer Herleitung nach nicht dargestellt. Diese Erscheinung bedarf auch vor allem näherer experimenteller Untersuchung.

Wir haben im Vorstehenden versucht, die Verhältnisse in der Flamme soweit quantitativ zu verfolgen, als dies bei Berücksichtigung der Genauigkeitsgrenzen der gegenwärtigen Gesamterfahrung auf dem Gebiet möglich und gerechtfertigt erscheint. Es ist kein Zweifel, daß das gewonnene Bild nur eine erste rohe Annäherung an die Wirklichkeit darstellen wird und daß die Zustände sowohl des Elektrons als der materiellen Bestandteile der Flamme noch viel feiner differenziert sein werden, als dies im obigen erscheint. Es ist aber ebensowenig ein Zweifel daran, daß es bei der teilweise noch außerordentlich großen Unsicherheit des zurzeit verfügbaren experimentellen Materials, auf die hinzuweisen wir für durchaus erforderlich hielten, nicht lohnend ist, schon jetzt in

feinere Einzelheiten eindringen zu wollen. Die Erfahrung läßt bis jetzt jedenfalls noch keine quantitativen Schlüsse auf die feinere Art und die Häufigkeit der verschiedenen Zustände des Elektrons und des Metallatoms zu. Bei der großen Zahl der annehmbaren Möglichkeiten muß die Unsicherheit um so mehr zunehmen, je tiefer man einzudringen versucht.

Die Hauptaufgabe des vorliegenden Berichtes sollte demgegenüber die sein, an der Hand eines Gesamtüberblickes über die gegenwärtige Kenntnis des Erscheinungsgebietes diejenigen Gesichtspunkte möglichst hervortreten zu lassen, von deren Verfolgung wohl am ehesten die Ausfüllung der Lücken dieser Kenntnis erwartet werden darf.

4944

Sachregister.

[1] Fl. = Flamme.

Namenregister.

Handbuch der Radiologie

Herausgegeben von Erich Marx

I. Band: **Die Ionisation der Gase.** Von I. S. Townsend. **Die Radioaktivität der Erde und der Atmosphäre.** Von H. Geitel. Mit 66 Figuren und Abbildungen im Text. XVII und 473 Seiten. 1920. Brosch. M. 18.—, geb. M. 22.—

II. Band: **Radioaktive Substanzen und ihre Strahlungen.** Von E. Rutherford. Mit 121 Abbildungen und 5 Tafeln. IX und 642 Seiten. 1914. Brosch. M. 25.—, geb. M. 30.—

III. Band: **Glimmentladung.** Von E. Gehrcke. **Die positive Säule.** Von R. Seeliger. **Die Lichtelektrizität.** Von W. Hallwachs. Mit einem Anhang: **Die Entwicklung der Lichtelektrizität von Januar 1914 bis Oktober 1915.** Mit 140 Figuren und Abbildungen im Text. XXII und 618 Seiten. 1916. Brosch. M. 25.—, geb. M. 30.—

IV. Band: Erster Teil: **Kanalstrahlen.** Von W. Wien. 2. Auflage. XXII und 362 Seiten und 333 Figuren. 1923. Brosch. M. 11.—, geb. M. 14.—

... Die Darstellung ist klar, kurz und bündig, ohne mit den Worten zu kargen, der sprachliche Ausdruck angenehm und fließend. So ist diese Schilderung des gegenwärtigen Standes der Kanalstrahlenforschung hinsichtlich des Inhalts, des Umfangs und der Form ein Muster wissenschaftlicher Berichterstattung, das von andern auf dem Gebiete der Atomphysik zum Druck gelangten Büchern sich aufs vorteilhafteste abhebt und als Vorbild hingestellt zu werden verdient.
E. Gehrcke, Deutsche Literaturzeitung 1924, Heft 16.

Zweiter Teil: **Lichtbogen.** Von A. Hagenbach. 2. Auflage. XII und 284 Seiten mit 130 Abbildungen im Text. 1924. Brosch. M. 9.—, geb. M. 12.—

... Es ist ein Vorzug von Hagenbachs Werk, daß trotz der Vollständigkeit die klare und übersichtliche Darstellung zu zusammenhängender Lektüre auffordert. *Phys. Zeitschrift. Bd. XXV, Nr. 14*

Dritter Teil: **Glühelektroden.** Von Owen W. Richardson. Mit einem Nachtrag von E. Rupp: **Technische Anwendungen der Glühelektroden** von H. Rukop. **Flammenleitung** von E. Marx. 2. Auflage. XVI und 725 Seiten mit 190 Abbildungen. 1927 Brosch. M. 48.—, geb. M. 50.—

... Die klare Darstellungsweise und der sachliche übersichtliche Aufbau macht das Buch nicht nur für den Fachmann im engeren Sinne wertvoll, sondern erlauben auch jedem physikalisch Gebildeten, sein Wissen in Richtung dieser außerordentlich interessanten Forschungen zu bereichern.
Elektrotechnische Zeitschrift.

V. Band: **Die spezifische Ladung.** Von A. Bestelmeyer. **Kathodenstrahlen.** Von H. Starke. **Röntgenstrahlen.** Von E. Marx. Mit 307 Figuren und Abbildungen im Text und auf Tafeln sowie zahlreichen Tabellen. XVII und 709 Seiten. 1919. Brosch. M. 30.—, geb. M. 35.—

VI. Band: **Die Theorien der Radiologie.** Bearbeitet von M. v. Laue, P. Zeeman, H. A. Lorentz, A. Sommerfeld, G. Wentzel, G. Joos, E. Riecke †, L. Vegard, P. Debye. XVI und 806 Seiten. Mit 141 Abbildungen im Text und auf 2 Tafeln. 1925. Brosch. M. 40.— geb. M. 42.—

... Man ist Seite für Seite in Kontakt gesetzt mit fesselnden Persönlichkeiten von überragendem Geist, deren Führung man sich gerne unvertraut. Wir glauben, daß das Werk auf den Gebieten, die es behandelt, als Spiegel des gegenwärtigen Wissensstandes eine dauernde klassische Geltung sich erwerben wird. *Naturwissenschaften.*

Die Methoden der theoretischen Physik

Von F. Auerbach
o. Professor an der Universität Jena

X und 436 Seiten und 150 Abbildungen. Preis geh. M. 13.—, geb. M. 15.—

... Das Buch vermittelt einen raschen Einblick in die mathematischen Zusammenhänge der verschiedensten Gebiete der theoretischen Physik ... und darf daher warm empfohlen werden. *Naturwissenschaften.*

... Das lebendig geschriebene Buch dürfte eine Lücke in der physikalischen Literatur ausfüllen.
Elektrotechnische Zeitschrift.

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

H. A. Lorentz

Vorlesungen über theoretische Physik

Band I

Theorie der Strahlung

Bearbeitet von Prof. Dr. A. D. Fokker
Nach der 2. holländischen Auflage übersetzt
von D. G. L. de Haas-Lorentz

X und 81 Seiten mit 17 Abbildungen / Preis geb. M. 7.80

. . . Daß die Lektüre der Arbeiten des genialen Leidener theoretischen Physikers ein *ganz besonderer Genuß ist*, braucht wohl kaum erwähnt zu werden. *Zeitschrift für technische Physik.*

Es ist immer *ein Genuß, eine Darstellung von H. A. Lorentz* zu lesen. Alles ist einfach, klar, man möchte sagen naiv. Kein überflüssiges Wort, keine Rhetorik, sondern reinste Sachlichkeit. *A. Sommerfeld in Deutsche Literaturzeitung.*

Band II/III

Kinetische Probleme

Bearb. von Dr. E. D. Bruins u. Dr. J. Rendler
Übersetzt von Dr. G. L. de Haas-Lorentz
VI und 136 Seiten mit 23 Abbildungen

Äthertheorien und Äthermodelle

Bearbeitet von Prof. Dr. H. Bremkamp
Übersetzt von Dr. G. L. de Haas-Lorentz

IV und 78 Seiten mit 19 Abbildungen. Preis geheftet M. 17.—, gebunden M. 18,—

. . . Die Lorentz'schen Vorlesungen behalten ihren großen didaktischen und historischen Wert, der ihr Studium stets lohnend machen wird. *Zeitschrift für Kristallographie.*

Soeben erschien:

Materiewellen und Quantenmechanik

Eine Einführung auf Grund der Theorien von
de Broglie, Schrödinger, Heisenberg und Dirac
Zweite, verbesserte und wesentlich vermehrte Auflage von

Arthur Haas

Dr. phil., Professor für Physik an der Universität in Wien

1928 VI u. 179 Seiten mit 3 Abb. Preis M. 7.—, geb. M. 8.—

Inhaltsverzeichnis: I. Das Problem der Atommechanik. — II. Das Fermatsche Prinzip, die Lorentz-Transformation und der Begriff der Gruppengeschwindigkeit. — III. Die Wellenmechanik von der Broglie. — IV. Der Zusammenhang zwischen Wellenmechanik und Relativitätstheorie. — V. Die Beugung der Materiewellen. — VI. Die Theorie von Schrödinger. — VII. Beispiele zur Eigenwertmechanik. — VIII. Die Quantenmechanik von Heisenberg. — IX. Die Matrizenmechanik. — X. Der Zusammenhang zwischen der Quantenmechanik und der Theorie von Schrödinger. — XI. Die kausale und die statistische Auffassung der Atomphysik. — XII. Das Paulische Prinzip und die Quantentheorie des Grundstoffsystems. — XIII. Die Bosesche Quantenstatistik. — XIV. Die Fermische Statistik. — XV. Weitere Anwendungen der Quantenmechanik. — XVI. Quantenmechanik und Naturphilosophie.

. . . Man fühlt bei dem Lesen eindrucksvoll, wie nur vollkommenste Beherrschung des ganzen in Frage kommenden Geistesgemäldes vom physikalischen Geschehen im Atom, dem der Verfasser als wissenschaftlicher Forscher selbst einige Züge beifügen konnte, ihn befähigt, in knappster Weise Verständnis für die bisher schwierigsten Gedankengänge der theoretischen Physik überhaupt zu entwickeln. *Zeitschrift f. d. mathem. und naturw. Unterr.*

. . . Nous recommandons vivement ce petit ouvrage à cause de sa clarté, de sa simplicité at de sa netteté, qui n'excludent nullement la précision ni nême la valeur philosophique. *Revue générale des Sciences pures appliquées.*

. . Der Versuch ist glänzend gelungen. *Zeitschrift für physikal. Chemie.*

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG